ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

172. BAND, 2. HEFT

MIT 11 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1935 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physik. Chem. (A)

Ausgegeben im Februar 1935

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM [illegible]

Inhalt.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter bei einem Umfang bis 24 Seiten 100, und von grösseren Arbeiten 50 Gratisseparata, eine grössere Anzahl auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Weitere Kosten müssen den Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Leipzig C1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Drevesstrasse 27, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Kiel, Institut für physik. Chemie, Gutenbergstr. 76.

Adsorption von Sauerstoff an Kohle.

Calorimetrie und Kinetik der langsamen Adsorption.

Von

A. Lendle.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 11. 34.)

1. Die integrale Adsorption von Sauerstoff an reinste Zuckerkohle, die durch partielles Vergiften stabilisiert ist, wird in einem grösseren Druckbereich calorimetrisch gemessen. Die molare integrale Adsorptionswärme beträgt bei kleinen Drucken und dementsprechend niederen Belegdichten 80000 cal. Bei höheren Belegdichten nimmt sie ab und strebt einem Endwert von 5500 cal zu. Diese Befunde stehen in guter Übereinstimmung mit den neueren Messungen von GARNER und Mitarbeitern.

Der Temperaturkoeffizient ist positiv.

2. Es wird die Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Entgasungstemperatur untersucht. Die beträchtliche Steigerung der Adsorptionswärme mit der Temperatur der Kohleentgasung wird auf eine Freilegung besonders intensiv adsorbierender Stellen zurückgeführt.

3. Die genannte Adsorption kann in einen Momentanprozess und in einen zeitbeanspruchenden zerlegt werden.

4. Es wird eine Methode beschrieben, mit welcher es gelingt, den zeitlichen Verlauf der Sauerstoffadsorption calorimetrisch zu verfolgen. Die Wärmetönung der zeitbeanspruchenden Reaktion ist bedeutend grösser als die der primären Adsorption.

Die Sauerstoffadsorption an Kohle besitzt wegen des Zusammenwirkens rein physikalischer und chemischer Vorgänge besonderes Interesse. Bei tiefer Temperatur findet physikalische Adsorption durch VAN DER WAALSsche Kräfte statt; aber schon bei mittleren Temperaturen ist die Adsorption irreversibel, der adsorbierte Sauerstoff ist als solcher nicht mehr entfernbar[1]). Für den verschiedenen Zustand des Sauerstoffes in beiden Fällen hat kürzlich RUMMEL[2]) ein schönes Beispiel gegeben. Die Wärmetönung ist bei der irreversiblen chemischen Reaktion viel grösser als bei der reversiblen Adsorption und von der Grössenordnung der Bildungswärme der Kohlenstoffoxyde aus den Elementen[3]).

---

[1]) DEWAR, Proc. Roy. Soc. London (A) **74** (1904) 126. [2]) RUMMEL, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 233. [3]) BULL, HALL und GARNER, J. chem. Soc. London **1931**, 837. GARNER und BLENCH, J. chem. Soc. London **125** (1924) 1288 KEYES und MARSHALL, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 156.

Bei der Untersuchung der Gasaufnahme durch feste Stoffe hat schon De Saussure[1]) 1814 beobachtet, dass zwischen Sauerstoff und Kohle nach einem Jahre noch kein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Bei anderen Adsorbentien sind später ähnliche Verhältnisse gefunden worden, so z. B. von Ward[2]), Magnus und Klar[3]) und von Maxted und Hassid[4]). In vielen Fällen ist dabei eine Unterscheidung möglich gewesen zwischen einem, bei tiefer Temperatur verlaufenden schnellen Prozess mit kleiner Aktivierungswärme und einem langsamen, der bei erhöhter Temperatur stattfindet mit grösserer Aktivierungswärme. Für den zeitbeanspruchenden Prozess bestehen zwei Auslegungen: Taylor[5]) schliesst auf eine aktivierte Adsorption und Ward[2]) kommt zu dem Ergebnis, dass es sich dabei um eine Diffusion der Gasmolekeln zwischen das Gitter handelt, wobei die gelöste Menge nicht dem Druck in der Gasphase, sondern der bereits an der Oberfläche adsorbierten Menge proportional ist. Die Adsorption zwischen Kohle und Sauerstoff ist auf die langsame Adsorption hin noch kaum untersucht.

1. Versuchsanordnung und Calorimetereichung.

Die Apparatur bestand aus der für Adsorptionsmessungen üblichen Einrichtung, wie sie z. B. von Magnus und Giebenhain[6]) verwandt wurde. Zur Druckmessung bis 4 mm und von 4 bis 20 mm dienten zwei McLeods mit geeichten Präzisionsspiegelglasskalen. Das Messvolumen war gegen das Eindringen von Quecksilberdämpfen geschützt durch zwei Flüssige-Luft-Fallen, der Calorimeterraum durch ausheizbare Goldfolie. In allen Fällen kam dieselbe Kohle zur Verwendung, und zwar 9·5 g. Sie wurde dargestellt aus Zucker reinster Raffinade, der, nach zweimaligem Umfällen aus wässeriger Lösung mit absolutem Alkohol gereinigt, bei etwa 500° in einem Quarzgefäss verkohlt wurde. Der Aschegehalt betrug weniger als 0·015 %. Die Zuckerkohle wurde nach längerem Ausheizen bei 1000° in einem rotierenden Quarzrohr im reinen Kohlendioxyd aktiviert. Nach 2stündiger Aktivierung wurde in Argonatmosphäre abkühlen gelassen.

Die ersten Versuche mit dieser Kohle gaben sowohl für die adsorbierte Menge, als auch für die Adsorptionswärme höhere Werte

---

[1]) Gilb, Liebigs Ann. Chem. **47** (1814) 113. [2]) Ward, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 506. Trans. Faraday Soc. **1932**. [3]) Magnus und Klar, Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 241. [4]) Maxted und Hassid, Trans. Faraday Soc. **1932**. [5]) Taylor, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 578. Trans. Faraday Soc. **1932**. [6]) Magnus und Giebenhain, Z. physik. Chem. (A) **143** (1929) 265.

als die späteren. Der Effekt rührte aller Wahrscheinlichkeit nach von dem Abbrennen der besonders aktiven Stellen her. Es lag daher nahe, durch Vernichten derselben die Kohle von vornherein zu stabilisieren. Ungefähr 20 μMol Sauerstoff wurden zu diesem Zweck bei der Temperatur der flüssigen Luft an der Kohle adsorbiert, dann die Temperatur langsam erhöht und bei 350° bis 400° das Gas mit der Kohle 1 Stunde lang in Kontakt gelassen. Die Vergiftung führte

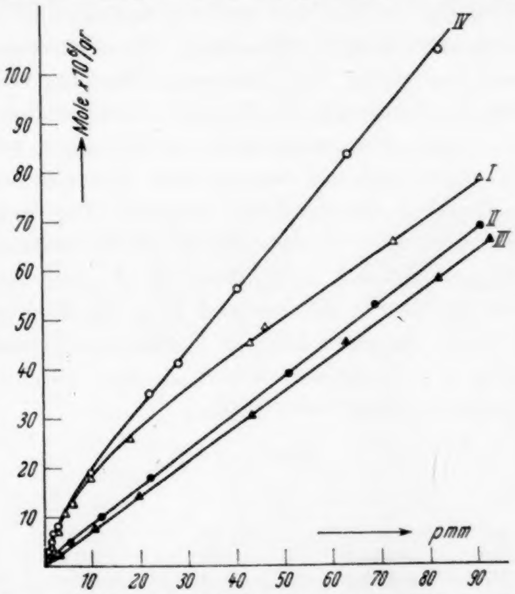


Fig. 1. Isothermen. Abhängigkeit der innerhalb einer Zeit von 90 Minuten adsorbierten Mengen vom Druck für verschiedene Entgasungstemperatur. *I*. Entgasungstemperatur 780° C; Versuchstemperatur 25° C. *II*. Entgasungstemperatur 550° C; Versuchstemperatur 25° C. *III*. Entgasungstemperatur 330° C; Versuchstemperatur 25° C. *IV*. Entgasungstemperatur 780° C; Versuchstemperatur 0° C.

dazu, dass nun die mit dieser Kohle erhaltenen Werte zeitlich konstant waren. Allerdings waren dadurch die Stellen besonders intensiver Adsorption auf ein Minimum zurückgegangen, wie Isothermen zeigen (Fig. 1), aber das war für die weitere Untersuchung von keinem Nachteil. Der Sauerstoff wurde dargestellt durch thermische Zersetzung von reinstem Bariumsuperoxyd Merck.

Für die Messung der Adsorptionswärme stand das Adsorptionscalorimeter von Magnus und Giebenhain zur Verfügung[1]), das auch

[1]) Magnus und Giebenhain, Z. physik. Chem. (A) **143** (1929) 265.

noch im Gebiet kleiner Drucke ohne nennenswerte Fehler zu arbeiten gestattete[1]). Die Forderung, wonach der zeitliche Temperaturausgleich vom herrschenden Gasdruck unabhängig sein muss, wenn die erhaltenen Resultate eindeutig sein sollen, ist, wie die Eichversuche und die früheren Messungen mit anderen Adsorbentien ergaben, bei dem Calorimeter in weitgehendem Masse erfüllt. Die Methodik der Eichversuche und der Wärmemessungen war im wesentlichen die gleiche wie bei Magnus und Giebenhain, so dass auf eine Darstellung hier verzichtet werden kann. Es sei nur so viel gesagt, dass wenigstens bei vielen Versuchen die Temperaturkonstanz des Wassers im Dewar-Gefäss auf 10^{-6} Grad erhöht werden konnte, was den Messungen unter den erschwerten Bedingungen sehr zustatten kam. Die Eichungen sind mit wechselnden Energiemengen und bei verschiedenen Drucken durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 dargestellt. Unter t stehen die Versuchstemperaturen, p ist der jeweilige Gasdruck in Millimetern, V sind die gemessenen Mikrovolt, q die Joulesche Wärme und E ist der Eichwert, d. h. die Zahl der Mikrovolt, die einer kleinen Calorie entsprechen. Die Genauigkeit betrug 1·5 Promille. Innerhalb der Versuchsfehler war keinerlei Druckabhängigkeit festzustellen.

Tabelle 1.

Nr.	t	p	V	q	E
1	25	$2·4 \cdot 10^{-3}$	21·45	0·9525	22·500
3	25	0·4469	42·262	1·8958	22·450
2	25	10·042	11·120	0·4955	22·420
4	25	94·3	54·860	2·4412	22·473
2	0	$7·9 \cdot 10^{-4}$	19·33	0·8779	22·017
4	0	$7·0 \cdot 10^{-3}$	13·52	0·6132	22·049
3	0	0·42	31·70	1·4364	22·069
1	0	1·50	56·23		22·030
5	0	20·5	87·351	3·9630	22·042

$$E_{25} = 22·466 \pm 0·034$$
$$E_0 = 22·042 \pm 0·03$$

Bei mittleren Temperaturen ist die Kohle stets sauerstoffbeladen. Nach Kolthoff[2]) bildet sich eine saure Kohleoberfläche aus, die noch bei etwa 550° beständig ist. Die Ausheiztemperaturen sind nun bei den Versuchen bei 0° und 25° C so gewählt, dass Versuche nach Entgasungen bei 330°, 550° und 780° vorgenommen werden konnten,

[1]) Schwab, G. M. und Brennecke, W., Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband. [2]) Kolthoff, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 4473.

also im stabilen und im labilen Gebiet der „sauren“ Kohle und bei noch höherer Temperatur. Die Entgasungsdauer betrug für 330° 5 Stunden, für 550° 210 Minuten, für 780° 150 Minuten.

2. Ergebnisse der Adsorptionsmessungen.

Neben den im folgenden Abschnitt dargestellten calorimetrischen Messungen wurden für die verschiedenen Versuchstemperaturen die zugehörigen adsorbierten Mengen bestimmt. Für den in der Tabelle 2

Tabelle 2. p = „Gleichgewichtsdruck“ nach 90 Minuten; A ist die adsorbierte Menge in Mikromolen, q ist die gemessene Wärme und Q die daraus berechnete integrale molare Adsorptionswärme in cal.

Entgasungs-temperatur °C	Versuchs-temperatur °C	Nr.	p	A	q	Q
780	25	7	0·00652	11·044	0·8880	79400
780	25	8	0·1554	35·260	2·171	63060
780	25	6	0·5664	53·328	2·726	54860
780	25	9	4·658	114·99	4·642	43200
780	25	5	6·116	123·13	4·370	39340
780	25	2	9·40	179·1	6·299	36900
780	25	1	18·20	268·5	7·839	31430
780	25	3	70·90	466·7	9·338	20770
780	25	4	73·70	494·1	9·522	20000
780	25	11	94·1	802·44	10·844	13510
780	25	10	113·8	846·00	10·938	13200
550	25	5	0·3490	8·179	0·3462	42330
550	25	9	2·752	38·177		
550	25	8	6·010	58·204	0·9370	16100
550	25	4	11·4	102·54	1·1762	11700
550	25	6	13·21	108·106	1·2976	11730
550	25	3	22·5	186·16	1·5214	8173
550	25	1	50·5	347·0		6130
550	25	2	51·1	395·1		5971
550	25	7	73·7	562·3	3·0352	5398
550	25	10	94·2	708·39	3·6513	5140
330	25	4	0·7046	12·041	0·2992	25490
330	25	5	5·23	40·09	0·4384	10950
330	25	3	13·05	95·62	0·5818	6085
330	25	2	39·1	277·76	1·6400	5549
330	25	1	63·9	454·1	2·3711	5222
330	25	6	93·6	708·39	3·3717	5097
780	0	6	0·007708	13·525	0·9164	67760
780	0	3	0·04296	21·120	1·0952	51856
780	0	2	0·540	54·207	1·334	39000
780	0	4	3·020	94·628	3·0824	32640
780	0	5	7·732	166·145	4·2637	25660
780	0	11	10·29	212·560	4·1031	19300
780	0	10	20·8	378·194	6·0542	16010
780	0	9	39·7	621·25	8·1879	13170
780	0	8	62·2	889·97	9·6130	10727
780	0	7	82·0	1135·24	11·5828	10230

angeführten Versuch berechnet sich z. B. die adsorbierte Menge nach der allgemeinen Gasgleichung wie folgt: Die Anfangsmolzahl n_1 zu 39·840 μMol, die Endmolzahl des auf Zimmertemperatur befindlichen Teiles der Apparatur n_2 zu 4·18 und n_3, die Endmolzahl der Apparatur, die sich auf Thermostatentemperatur befindet, zu 0·400 μMol. Die adsorbierte Menge $A = n_1 - (n_2 + n_3) = 35{\cdot}260 = 3{\cdot}458$ Mole $\cdot 10^6$ pro Gramm. Beim Einsetzen der Volumina in die allgemeine Gasgleichung wurde das wechselnde Volumen eines an die Messapparatur angeschlossenen Manometers berücksichtigt, ausserdem das Eigenvolumen des Adsorbens. Bei der calorimetrischen Messung ist weiter berücksichtigt die Energieaufnahme bzw. -abgabe bei der Einbringung des auf Raumtemperatur befindlichen Gases ins Calorimeter. Sie ergab sich in jedem Fall zu:

$$(A + n_3)\, C_v \cdot \Delta T$$

und bedeutet nur eine kleine Korrektur. Auf eine weitere Korrektur in Energieänderungen begründet, die durch adiabatische Kompression beim Einströmen des Gases ins Calorimeter entsteht und die bei früher ausgeführten Versuchen mit Wasserstoff und Kupfer ziemlich ins Gewicht fiel, konnte hier, wegen ihrer Kleinheit, verzichtet werden. Um kontinuierliche Fehlermöglichkeiten auszuschliessen, sind alle Versuche in willkürlicher Reihenfolge ausgeführt; nach jedem Versuch ist wie vorher entgast worden.

Für die Aufnahme der „Isothermen" wurde willkürlich die in der Zeit von 90 Minuten adsorbierte Menge gewählt. Es zeigt sich (Fig. 1), dass die in dieser Zeit adsorbierte Menge um so grösser ist, je höher die Temperatur des Ausheizens war. Eine Steigerung derselben von 330° auf 550° hat noch wenig Einfluss, nach einer Entgasung bei 780° jedoch tritt eine starke Zunahme der adsorbierten Menge ein. Aus der Form der „Isothermen" ergibt sich, dass in dem untersuchten Druckbereich die Kohle von der Sättigung noch weit entfernt war. Nach Entgasungen bei 780° ist ein gewisser Anteil von intensiv adsorbierenden Stellen gebildet worden, wie man daraus erkennt, dass die lineare Extrapolation von Kurve *I* nach niederen Drucken hin nicht durch den Koordinatenursprung geht. Allerdings muss eine solche Ausdeutung mit gewissen Vorbehalten geschehen, weil die Kurven keine echten Gleichgewichtskurven sind. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse wiedergegeben, der Einfachheit halber sind gleich die erhaltenen Adsorptionswärmen mit eingefügt.

Fig. 2 zeigt für verschiedene Temperaturen die Abhängigkeit der in 90 Minuten aufgenommenen Gasmengen vom Druck. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und aufgenommener Menge ist kompliziert. Nicht stets liegen die „Isothermen“ mit steigender Temperatur tiefer. Die Isothermen von 0°, 150° und 200° liegen fast auf einer Höhe und wesentlich höher als 50° und etwa 350°.

Zur Aufklärung der beobachteten Erscheinungen wurde nun in einem grösseren Temperaturbereich der zeitliche Verlauf der Gasaufnahme untersucht. Er ist für Temperaturen von $-80°$ bis $+450°$ in der Fig. 3 wiedergegeben. Darin sind die Werte $-80°$ im Verhältnis 5 : 1 verkleinert dargestellt. Bei den einzelnen Kurven sind die Enddrucke nach 90 Minuten angegeben. Sie sind nicht immer dieselben; die Kurven sind deshalb nicht absolut miteinander vergleichbar. Die Drucke weichen jedoch nicht sehr voneinander ab, so dass sich der Charakter der einzelnen Kurven und ihre relative Lage zueinander kaum geändert hat.

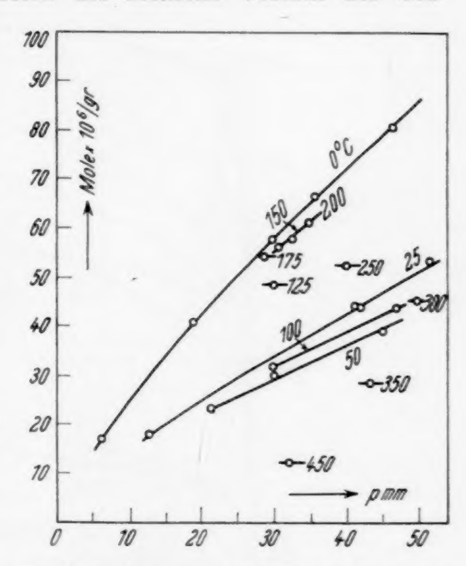


Fig. 2. Isothermen. Abhängigkeit der innerhalb einer Zeit von 90 Minuten adsorbierten Mengen vom Druck für verschiedene Temperaturen des Adsorbens.

Vom Typus der rein physikalischen Adsorption bei $-80°$, bei dem sich der Endwert der Adsorption rasch einstellt, entfernen sich die Kurven mit steigender Temperatur immer mehr; die Änderung der aufgenommenen Gasmenge steht aber in keinem einfachen Zusammenhang mit der Änderung der Temperatur. Von $-80°$ bis $+50°$ findet eine Abnahme der adsorbierten Menge statt, dann setzt ein Anstieg ein. Oberhalb 200° wird die Gasaufnahme wieder geringer. Nach hohen Temperaturen hin wird die Konvergenz gegen einen bestimmten Endwert immer undeutlicher, die adsorbierte Menge nimmt schliesslich noch nach 90 Minuten fast proportional der Zeit zu und das ganze Kurvenbild wird in zunehmender Weise von der zeitbeanspruchenden Adsorption beherrscht.

In dem Temperaturgebiet zwischen 0° und 350° C lässt sich die Gasaufnahme für die zeitbeanspruchende Adsorption durch den empirischen Ansatz:

$$n = A\,(1 - e^{-kt})$$

darstellen, wo A und k Konstanten sind und n die zur Zeit t aufgenommene Gasmenge, wie aus Tabelle 3 hervorgeht. Die Werte sind mit den in Tabelle 4 zusammengestellten Konstanten berechnet.

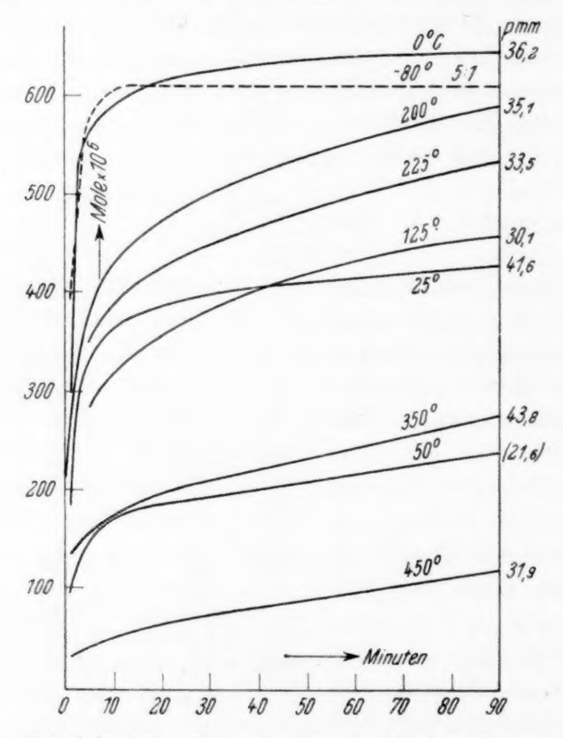


Fig. 3. Zeitverlauf der Adsorption für verschiedene Temperaturen.

Wie sich aus der Diskussion am Ende der Arbeit ergibt, könnte diese Beziehung als Proportionalität der Adsorptionsgeschwindigkeit mit der freien Oberfläche gedeutet werden, doch bestehen gegen diese Deutung erhebliche Bedenken.

Die Abhängigkeit der Gesamtadsorption von der Temperatur ist in der Fig. 4 dargestellt. Da die Versuche bei den verschiedenen Temperaturen wegen des wechselnden Zeitverlaufes nicht bei den gleichen Drucken durchgeführt werden konnten, ist dafür Sorge

Tabelle 3.

a sind die gefundenen und berechneten Gasmengen in Mikromolen; *Z* ist die Zeit in Minuten nach Gaseinlass.

Z	Versuchstemp. °C	*a*	*b*
30	0	34·6	35·2
50	0	46·6	46·4
70	0	54·9	53·3
90	0	57·5	58·0
10	25	46·0	
30	25		46·0
50	25	63·0	60·0
70	25	73·6	70·6
90	25	79·8	80·8
10	200	47·6	52·6
30	200	131·8	127·0
50	200	173·2	173·3
70	200	204·0	202·4
90	200	221·9	221·7
10	225	41·0	40·25
30	225	96·5	97·7
50	225		
70	225	156·2	159·7
90	225	179·5	177·0
10	350	10·4	13·6
30	350	42·5	37·1
50	350	67·9	67·5
70	350	87·5	86·4
90	350	98·8	102·1

Tabelle 4.

Versuchstemp. °C	*A*	$k \cdot 10^4$
0	64·83	254·5
25	92·3	230·0
200	251·0	235·0
225	204·5	219·2
350	212·3	71·7

getragen, dass ungefähr der gleiche Druckbereich[1]) zu durchlaufen war. Korrekturen für die Druckabhängigkeit der adsorbierten Menge sind daher nicht nötig gewesen. Die Figur enthält Isobaren für den „Gleichgewichtsdruck“ $p = 33·0$ mm.

Es wurden für den komplizierteren Fall der Sauerstoffadsorption an Kohle die gleichen Verhältnisse gefunden, wie sie TAYLOR und WILLIAMSON[1]) bei der Adsorption von Wasserstoff an Manganoxyden

[1]) TAYLOR und WILLIAMSON, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2168.

beobachtet haben, und die dann zur Fixierung des Begriffes der aktivierten Adsorption geführt haben. Nach einem Abfall zwischen $-80°$ und $+25°$ nimmt die aufgenommene Gasmenge wieder zu. Bei ungefähr 200° mündet die Kurve in einen neuen Abfall ein. Zwischen 25° und 175° hat die Reaktion einen scheinbar positiven Temperaturkoeffizienten; in diesem Gebiet des Pseudogleichgewichtes wurden stark streuende Werte erhalten.

Der zeitliche Verlauf machte eine Trennung im Primär- und Sekundärprozess möglich. Durch Extrapolation auf die Zeit $t = 0$ liessen sich die adsorbierten Mengen für die sekundäre Reaktion und damit auch für die primäre Adsorption ermitteln. Der prozentuale

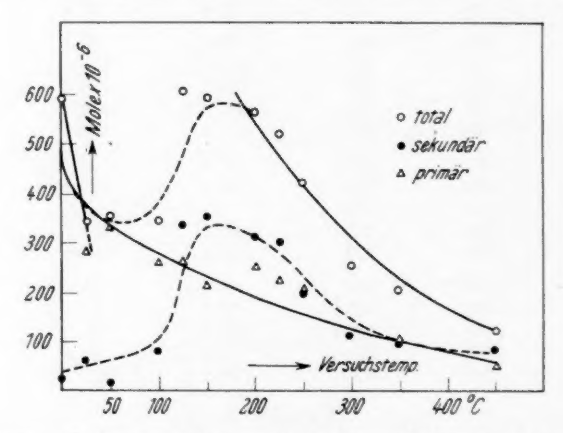


Fig. 4. Isobaren. ○ Gesamtreaktion. △ Primärreaktion. ▲ Sekundärreaktion.

Anteil der zeitbeanspruchenden Reaktion an der Gesamtadsorption steigt mit der Temperatur an, bei 450° beträgt er nahezu 70 %. Der Charakter der Gesamtreaktion wird, wie auch hier deutlich wird, bei den höheren Temperaturen ganz von der langsamen Reaktion bestimmt, was auch schon aus der Fig. 3 klar hervorgeht. Die primäre physikalische Adsorption nimmt mit steigender Temperatur gleichmässig ab, ohne ein Maximum zu durchlaufen.

3. Ergebnisse der calorimetrischen Messung.

Während bei den Eichungen und früheren Versuchen mit anderen Adsorbentien der Temperaturausgleich im Calorimeter in kürzester Zeit erreicht (die erste gemessene Temperatur war stets die höchste) und der Abfall nahezu linear war, zeigte der Temperaturgang bei

Kohle einen abnormen Verlauf. Die Tabelle 5 zeigt einen solchen Versuch in allen Einzelheiten. Eine Darstellung des Energieverlaufes ist in der Fig. 5 wiedergegeben. *I* ist der Typus einer Kurve, wie sie bei den Eichungen erhalten wurde. An Stelle des Zeitpunktes des Gaseintrittes ist hier das Ende der Heizung zu setzen, deren Dauer durchschnittlich 120 Sekunden betrug. Bei der Adsorption war ein ähnlicher Verlauf zu erwarten. Statt dessen änderte sich der Charakter völlig; neben der augenblicklich freiwerdenden Energie trat noch eine weitere Wärmemenge auf, über einen längeren Zeitraum verteilt (punktierte Kurve *II*). Auffallend war die Grösse dieser zeitabhängigen

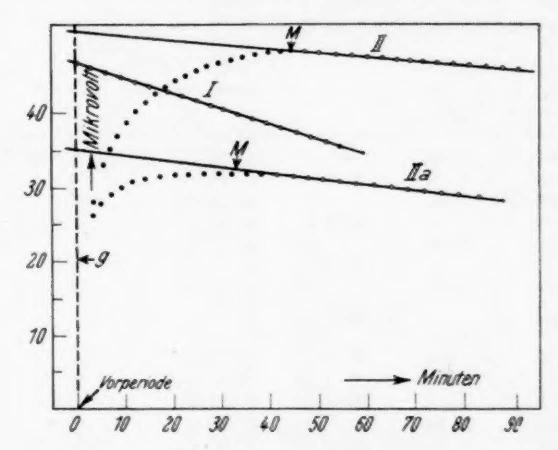


Fig. 5. Temperaturgang. *I*. Eichung. *II*. Adsorption; entgast 780° C; Enddruck 6·010 mm. *IIa*. Adsorption; entgast 550° C; Enddruck 22·5 mm. *g* Gaseinlass.

Wärmeabgabe. Die Kurve hat ihren Höhepunkt erst nach $^3/_4$ Stunden. Das Maximum wird offenbar dann erreicht, wenn die nachgelieferte Energie kleiner wird als die natürliche Abkühlung des Calorimeters.

Zur Aufklärung dieses Sekundärprozesses wurden nun die Versuchsbedingungen geändert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 enthalten. Danach schwankt die Lage des Maximums in jeder Versuchsreihe um einen Mittelwert; weiter nimmt die Zeit, die zum Erreichen des Maximums nötig ist, mit Erhöhung der Entgasungstemperatur zu; gleichzeitig wächst die freiwerdende Energiemenge. Ob die Lage des Maximums auch druckabhängig ist, lässt sich aus den Versuchen nicht folgern, an sich sollte die Zeit auch mit dem Druck zunehmen.

Tabelle 5.

t = Zimmertemperatur; Z sind die Ablesezeiten; e_1 und e_2 sind die gemessenen Thermokräfte in Mikrovolt (zur Elimination etwaiger Thermoströme in den Leitungen bei zwei verschiedenen Stellungen des Doppelumschalters am Diesselhorstschen Kompensator gemessen); e_3 ist ein aus beiden gebildeter Mittelwert. p ist der beobachtete Druck in Millimetern.

Z	e_1	e_2	e_3	p	t
12·50		−14·6			
12·52	−15·3		−14·93		18·4
12·54		−14·5	14·93		
12·56	−15·4		14·93		
12·58		−14·4	14·93	1·741	
13·00	−15·6		14·93		18·45
13·02			14·95		
13·04	+ 8·0				
13·06		+14·4	+13·4		
13·08	17·3		17·45		
13·10		21·1	20·45		
13·12	22·3		22·63		
13·14		24·8	24·23		
13·16	25·3		25·53		
13·18		27·3	26·68		
13·20	27·1		27·63		
13·22		29·0	28·33		
13·24	28·4		28·98		
13·26		30·1	29·43		
13·28	29·1		29·80		
13·30		30·9	30·18		
13·32	29·8		30·15		
13·34		31·5	30·70		
13·36	30·0		30·83		
13·38		31·8	30·93		
13·40	30·1		30·95		
13·42		31·9	30·98		
13·44	30·1		31·00		
13·46		32·0	31·03		
13·48	29·9		31·00		
13·50		31·9	30·93		
13·52	29·6		30·83		
13·54		31·7	30·70		
13·56	29·4		30·60		
13·58		31·4	30·48		
14·00	29·1		30·33		
14·02		31·1	30·18		
14·04	28·6		29·98		
14·06		30·8	29·78		
14·08	28·2		29·60		
14·10		30·5	29·43		
12·12	27·7		29·23		
14·14		30·2	29·03		
14·16	27·2		28·83		
14·18		29·9	28·63		

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Z	e_1	e_2	e_3	p	t
14·20	26·7		28·43		
14·22		29·5	28·20		
14·24	26·3		28·00		
14·26		29·2	27·83	0·0554	18·60
14·28	25·9				

Tabelle 6. Temperaturgang.

p ist der Gleichgewichtsdruck 90 Minuten nach Gaseinlass. Q ist der Anstieg im Temperaturgang von 4 Minuten nach Gaseinlass bis zum Maximum, ausgedrückt in Prozenten der im Maximum angezeigten Energie. M ist die Zeit, die zum Erreichen des Maximums nötig war.

Nr.		Entgasungs-temperatur °C	p	M	Q
K IV	7	780	0·006	32	47·5
	6	780	0·5	38	56·7
	5	780	6·1	44	39·8
	2	780	9·4	40	27·4
	1	780	18	42	32·6
	3	780	44	46	36·6
	4	780	46	48	34·0
		780	im Mittel:	42	38·2%
K V	8	550	6·0	38	32
	4	550	11·4	34	17·4
	6	550	13·2	36	18·5
	3	550	22·5	32	20·4
	7	550	73·7	42	11·7
		550	im Mittel:	36	20·0%
K VI	4	330	0·704	28	7·8
	3	330	13·05	28	12·6
	2	330	39·1	20	10·0
	1	330	63·9	22	8·5
		330	im Mittel:	24	9·7%

4. Berechnung des Adsorptionswärme.

Die Auswertung eines Wärmeganges, wie ihn die Fig. 5 zeigt, für vergleichende Messungen ist natürlich schwierig, sie ist aber, wenn auch mit relativ hoher Fehlergrenze, dadurch möglich gewesen, dass in allen Fällen wenige Minuten nach dem Maximum ein linearer Abfall eintrat und dass die Grösse dieses Abfalles pro Minute dazu linear mit der Temperatur wuchs. Linearität des Abfalles bedeutet dabei Nachlieferung konstanter Wärmemengen. In den späteren Versuchen zeigte es sich dann auch, dass auch die aufgenommene Gasmenge in

dem betreffenden Zeitintervall konstant war (Fig. 3). Die so durch graphische Extrapolation über die ganze Zeitdauer auf den Moment des Gaseinlasses gewonnenen, dem Gesamtprozess entsprechenden Integralen molarer Adsorptionswärmen sind in Fig. 6 eingetragen.

Mit zunehmender Belegdichte nähert sich die molare Adsorptionswärme einem konstanten Endwert von etwa 5500 cal; für die Kurven *I* und *IV* ist dieser Endwert in dem untersuchten Druckgebiet noch nicht erreicht. Nach kleinen Drucken hin steigt die Adsorptionswärme rapid an. Bei einer Belegdichte von 1·083 μMol pro Gramm Kohle wurden nahezu 80000 kleine Calorien pro Mol gemessen. Dieser Wert

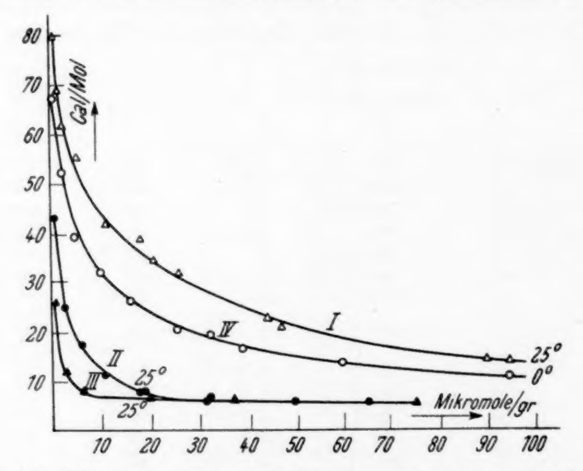


Fig. 6. Integrale Adsorptionswärme. *I*. Entgasungstemperatur 780° C. *II*. Entgasungstemperatur 550° C. *III*. Entgasungstemperatur 330° C. *IV*. Entgasungstemperatur 780° C.

dürfte sicher noch überschritten werden, wenn die Messeinrichtungen ein Arbeiten bei noch kleineren Drucken gestatten würden. Dass auch bei den niedrigen Entgasungstemperaturen Stellen hoher Adsorptionspotentiale freigelegt werden, zeigen die Kurven *II* und *III*. Auch hier steigt die molare Energie nach kleinen Gasdrucken hin noch auf das 6- bis 10fache des konstanten Endwertes an. Nur ist die Zahl dieser Stellen stark verringert, und damit tritt ihr Einfluss auf die molare integrale Wärme erst bei viel kleineren Drucken in Erscheinung.

Die Steigerung der Ausheiztemperatur von 330° auf 550° hat sowohl auf die adsorbierte Menge als auch auf Adsorptionswärme wenig Einfluss; bei einer weiteren Erhöhung um 200° steigt letztere aber stark an (Kurve *I*), die Zahl der Adsorptionsstellen mit hohem

Potential hat sich stark vermehrt. Die gleichen Verhältnisse ergeben sich in bezug auf die adsorbierte Menge, dargestellt in Fig. 1. Aus den Kurven *I* und *IV* in Fig. 6 ergibt sich eine starke Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme, und zwar ist der Temperaturkoeffizient positiv. MAGNUS und GIEBENHAIN[1]) fanden bei der Adsorption von Kohlendioxyd eine Abnahme der Adsorptionswärme mit steigender Temperatur.

5. Die Wärmetönung der langsamen Reaktion.

Der auffällig grosse Anteil, mit welchem die zeitbeanspruchende Reaktion schon bei Raumtemperatur an der Energielieferung beteiligt ist, gab Veranlassung zur näheren Untersuchung derselben. Auch bei kleinen Gasdrucken ist die Sekundärreaktion nicht verringert, sie ist bisher bei Raumtemperatur nicht beobachtet worden.

Es wurde nun der Versuch gemacht, die Wärmetönung der langsamen Reaktion aus experimentellen Daten zu ermitteln. Das konnte aber nur dann gelingen, wenn die calorimetrische Messung die in jedem Augenblick freiwerdende Wärmemenge wirklich anzeigt. Wie schon vorher mitgeteilt, ergaben Eichungen und frühere Messungen, dass der Temperaturausgleich im Calorimeter zu einem überwiegenden Anteil augenblicklich erfolgt und nur für einen sehr kleinen Teil kurze Zeit beansprucht, und dass das Arbeiten nicht vom jeweiligen Gasdruck unabhängig ist. Unter diesen Voraussetzungen kann man also annehmen, dass die pro 2 Minuten gemessene Energiemenge der in dieser Zeit von der Reaktion gelieferten Wärme entspricht, vermindert um den natürlichen Abfall des Calorimeters in dieser Zeit. Dieser letztere wurde nun für jedes Temperaturgebiet durch Hineinschicken elektrischer Energie bestimmt. Die pro 2 Minuten gelieferte wahre differentiale Reaktionswärme des sekundären Prozesses setzt sich also zusammen aus der zusätzlich gemessenen Energie plus dem Abfall. In einem anderen Versuch wurde für die verschiedenen Zeiten die reagierende Menge bestimmt. Um dabei eine möglichst weitgehende Genauigkeit zu erzielen, ist mit der Berechnung erst 4 Minuten nach Gaszulass begonnen worden. Störende Effekte, wie mangelhafter Druck- und Temperaturausgleich sind dadurch vermieden. Unter Sekundärreaktion soll also hier die langsame Adsorption von 4 Minuten nach Gaseinlass bis zur Beendigung des Versuches verstanden werden. Die so erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 7 enthalten.

[1]) MAGNUS und GIEBENHAIN, Z. physik. Chem. (A) **143** (1929) 265.

Tabelle 7.

Zeitintervall, Min. nach Gaseinlass	Reag. Gasmenge Mikromol	Energie in Mikrovolt	Energie in cal	Reaktionswärme Mol. diff.
4—6	23·2	18·50	0·817	35200
6—8	16·0	11·70	0·567	35400
8—10	9·9	9·55	0·4215	42100
10—12	8·1	7·63	0·3370	41600
12—14	6·8	6·38	0·2815	41400
14—16	5·9	5·38	0·2376	40200
16—18	5·1	4·45	0·1965	38600
18—20	4·6	3·95	0·1745	38000
20—22	4·2	3·71	0·1638	39000
22—24	3·8	3·18	0·1402	36900
24—26	3·6	3·15	0·1390	38700
26—28	3·3	3·06	0·1352	40900
28—30	3·1	2·88	0·1270	41000

Die einzelnen differentialen Wärmen wurden in eine Kurve eingetragen und durch Ausmessen die molare integrale Reaktionswärme des Sekundärprozesses bestimmt. Sie beträgt für den in der Tabelle 7 angeführten Versuch rund 40000 cal, während für den analogen Gesamtprozess (Tabelle 2, Nr. 4) nur rund 20000 cal erhalten wurden. Die zeitbeanspruchende Reaktion verläuft also mit einer weitaus höheren Wärmetönung als der Primärprozess.

Über den Zeitverlauf der molaren Wärme (Abhängigkeit von der Belegdichte) lässt sich wegen der relativ grossen Ungenauigkeit in der Bestimmung der adsorbierten Menge nichts aussagen. Leider war es nicht möglich, zur Kenntnis des Sekundärprozesses calorimetrische Messungen dieser Art in einem grösseren Temperaturintervall durchzuführen, weil die Messapparaturen nur in der Nähe der Raumtemperaturen den Anforderungen genügen, die man, vor allem wegen der kleinen Energieänderungen, an sie stellen musste. Die Versuche mussten sich daher auf eine Untersuchung des Zeitverlaufes der adsorbierten Menge beschränken.

Diskussion.

Die Grösse der beobachteten Adsorptionswärme zeigt, wie schon von Garner betont wurde, dass bei den beiden sich abspielenden Adsorptionsvorgängen chemische Kräfte eine Rolle spielen. Es ist kein Zweifel, dass es sich hierbei um die Bildung von oberflächlicher Kohlenstoff-Sauerstoffbindung handelt. Man weiss schon lange, dass der in dieser Weise adsorbierte Sauerstoff als solcher nicht mehr entfernbar ist. Erst nach Erhöhung der Ausheiztemperatur (Reaktion in der adsorbierten Phase) sind Kohlenstoffoxyde abzupumpen. Der

Sauerstoff befindet sich also in inniger Bindung mit den C-Atomen und reisst, wenn die zugeführte Energie ausreicht, dieselben mit heraus. Dabei stellen sich in dem Reaktionsprodukt für jede Temperatur bestimmte Verhältnisse $CO_2:CO$ ein[1]).

Es wäre von vornherein, wenn man chemische Vorgänge annimmt, sogar denkbar, dass die gemessenen Adsorptionswärmen wesentlich höher als die Bildungswärmen der gewöhnlichen Kohlenstoffoxyde gefunden würden, da die Kohlenstoffatome der Oberfläche vor der Reaktion nicht mehr mit der vollen Gitterenergie an die Kohle gebunden sind. In der Tat wurde ja auch von GARNER und BLENCH bei 450° C eine Adsorptionswärme von 220 kcal/Mol gemessen. Es ist nun von besonderem Interesse, dass die langsame Adsorption ebenfalls mit einer hohen Wärmetönung vor sich geht, sogar mit einer höheren als die zunächst ablaufenden Adsorptionsprozesse. Daraus geht eindeutig hervor, dass es sich bei der zeitbeanspruchenden Adsorption ebenfalls wie bei der Hochtemperaturadsorption um chemische Vorgänge handelt und nicht etwa um einen gewöhnlichen Lösungsprozess, der sich infolge allmählicher Diffusion ins Innere langsam abspielt. Es ist daher naheliegend, anzunehmen, dass der Zeitverlauf der Adsorption durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion bestimmt wird.

Die oben angegebene empirische Formel für die Adsorptionsgeschwindigkeit kann man auch in der Form schreiben

$$dn/dt = k\,(A-n),$$

wobei n die aufgenommene und A die maximal aufnehmbare Gasmenge ist. $A-n$ ist dann proportional der freien Oberfläche, und die Gleichung würde besagen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der freien Oberfläche ist, ein Resultat, das einfacher ist, als man erwarten sollte. Denn sowohl aus den hier gemessenen Adsorptionswärmen als auch aus der Form der „Isothermen" geht hervor, dass die Oberfläche der Kohle inhomogen ist, was sich ja auch aus anderen Versuchen, insbesondere denen von K. RUMMEL an ähnlichen Kohlen, mit aller Deutlichkeit ergibt. Die Reaktion an den verschiedenen Stellen der Kohle erfolgt aber mit verschiedener Geschwindigkeit, so dass im Laufe der Reaktion die Stellen, welche eine hohe Aktivierungsenergie benötigen, zurückbleiben, und insofern sollte der Zusammenhang eigentlich komplizierter sein als er oben gefunden wurde.

---

[1]) RHEAD und WHEELER, J. chem. Soc. London **101** (1912) 838.

Dass der obigen Gleichung keine besondere Bedeutung zugemessen werden darf, erkennt man auch daran, dass die Werte von k in Tabelle 4 einen falschen Temperaturgang haben.

Der in Fig. 2 und 4 dargestellte komplizierte Zusammenhang zwischen adsorbierter Menge und Temperatur beruht darauf, dass die gemessenen adsorbierten Mengen Anteile enthalten, die sich bereits im Gleichgewicht befinden und solche die noch fern davon sind, und dass bei Erhöhung der Temperatur die Geschwindigkeit der chemischen Oberflächenreaktion wächst, die im Gleichgewicht adsorbierte Menge aber abnimmt. Letzteres spielt allerdings in dem untersuchten Temperaturbereich nur für nicht allzu fest gebundenen Sauerstoff eine Rolle, da hier nur dieser merklich adsorbiert werden kann. Für diesen adsorbierten Sauerstoff stellt sich auch allein das Gleichgewicht schnell genug ein. Die gemessenen adsorbierten Mengen wachsen mit steigender Temperatur in einem Gebiet, wo der Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeitserhöhung den Einfluss der Gleichgewichtsverschiebung überkompensiert (50° bis 200° C).

Dass steigende Ausheiztemperatur die Adsorptionswärme und gleichzeitig auch die zeitbeanspruchende Adsorption wachsen lässt, wird nicht ohne Zusammenhang sein. Die Erscheinung lässt sich zwanglos dadurch erklären, dass man annimmt, dass Stellen besonders hohen Adsorptionspotentials frei werden, an welchen sich die zeitbeanspruchende chemische Adsorption abspielen kann. Die Wirkung der Ausheiztemperatur äussert sich besonders bei hohen Temperaturen (Übergang von 550° auf 780°). Es ist möglich, dass dieses mit einer Beobachtung von KOLTHOFF[1]) in Verbindung zu bringen ist, welcher zeigte, dass „saure“ Kohle bei Temperaturen von 550° noch beständig ist, dass aber bei höheren Temperaturen eine Oberflächenveränderung eintritt. Bei 780° wäre dann anzunehmen, dass die Stabilitätsgrenze der „sauren“ Kohleoberfläche überschritten ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. A. MAGNUS für die Anregung und Förderung dieser Arbeit zu danken; ihm und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft auch für die Überlassung eines Teiles der Apparatur. Herrn Prof. Dr. K. F. BONHOEFFER bin ich für seine stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung zu grösstem Danke verpflichtet.

[1]) KOLTHOFF, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 4473.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie.

Zur quantitativen Spektralanalyse von Gasgemischen.

Von

J. Heyes.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 12. 34.)

Es wird der Versuch einer quantitativen Spektralanalyse von Gemischen aus Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Helium unter Verwendung des kondensierten Funkens durchgeführt. Die untere Nachweisbarkeitsgrenze liegt bei dieser Methode für Wasserstoff in Luft bei etwa 0·75%, in Stickstoff bei etwa 2%, während sie für Stickstoff in Wasserstoff bei etwa $^1/_3\,^0/_{00}$ und in Sauerstoff bei $^1/_2\,^0/_{00}$ liegt. Bei hohen Kapazitäten im Sekundärkreis ist das Intensitätsverhältnis der Linien kleinen Änderungen der Kapazität und der Selbstinduktion gegenüber invariant. Es werden die letzten Linien der einzelnen Gase festgelegt und Tabellen über intensitätsgleiche Linien angegeben.

Die grossen Erfolge der quantitativen Spektralanalyse von festen und flüssigen Substanzen legten es nahe, auch einmal eine quantitative Spektralanalyse von Gasgemischen zu versuchen, zumal die chemische Analyse hier bei weitem nicht die Genauigkeit wie bei der Untersuchung von festen oder flüssigen Substanzen hat. Man wird nun bei der Analyse von Gasgemischen zuerst an eine Untersuchung des Spektrums bei vermindertem Druck in GEISSLER-Röhren denken. Hier spielt jedoch die Form des Entladungsrohres, die mehr oder weniger vollkommene Reinigung der Glasoberfläche, ihr katalytischer Einfluss sowie die weitgehende Abhängigkeit der Intensität des Spektrums, insbesondere vom Druck und den elektrischen Bedingungen eine so grosse Rolle, dass gesicherte quantitative Bestimmungen der Gaskomponenten nach dieser Methode ausserordentlich schwierig erscheinen.

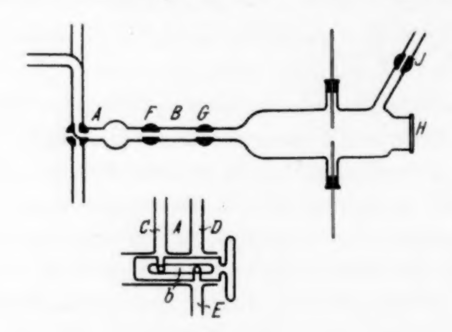
Nach derselben Methode, die auch LUNDEGARDH[1]) anwandte, wurde versucht, das Spektrum des kondensierten Funkens zwischen Metallelektroden in einem Gasgemisch bei Atmosphärendruck zu einer quantitativen Untersuchung über die Zusammensetzung des Gasgemisches zu benutzen. Diese Methode hat eine Reihe von Vorzügen.

[1]) Die beschriebene Methodik wurde unabhängig von LUNDEGARDH entwickelt. Die Arbeit wurde bereits im Jahre 1930 abgeschlossen. LUNDEGARDH, Z. Physik **66** (1930) 109.

Sie liefert nur das Linienspektrum des Elektrodenmaterials und des Gasgemisches, ohne dass irgendwelche an den Wänden okkludierten Gasreste das Spektrum beeinflussen. Die grosse Helligkeit des kondensierten Funkens in Verbindung mit lichtstarken Spektrographen ermöglicht es mit Belichtungszeiten von etwa 20 Sekunden auszukommen. Zuerst wurden dünne Platindrähte als Elektroden verwandt, doch zerstäubten diese zu sehr. Das war bei den Elektroden aus Aluminium nicht der Fall. Sie konnten auch zur besseren Wärmeableitung etwa 2 mm dick gewählt werden.

Die Apparatur.

Die rein dargestellten Gase mussten in genau abgemessenen Mengen in die Apparatur eingelassen werden können. Das Entladungsrohr ist aus der beigegebenen Zeichnung zu ersehen. Der



Haupthahn A ist so konstruiert, dass das Innere des Entladungsrohres wahlweise mit den drei an den Hahn angesetzten Rohren in Verbindung gebracht werden kann, ohne dass beim Drehen des Hahnes auch nur vorübergehend eine Verbindung zwischen den zwei anderen Rohren und dem Entladungsrohr hergestellt worden wäre. Das Rohr B, das zum Entladungsrohr führt, kann so durch b, eine kleine Rille in der Wand des Hahnes, wahlweise in Verbindung mit C, B oder E gebracht werden. Von E aus konnte das Entladungsrohr mit einer Ölpumpe evakuiert werden. Vor Inbetriebnahme war das Volumen des Rohres zu 573 cm³ bestimmt worden. Das Volumen der beiden durch die Hähne F und G abgeschlossenen Teile des Rohres wurde durch Füllen mit Quecksilber zu 7·2 cm³ bei dem weiteren und 0·33 cm³ bei dem engeren Abschnitt bestimmt. Auf das Entladungsrohr war vorne ein Quarzfenster H mit Picein aufgekittet,

um auch eine Untersuchung des Spektrums im Ultravioletten zu ermöglichen.

An den Hahn konnte ein gleichförmig gebautes Entladungsrohr angeschlossen werden, um das Spektrum gleichzeitig mit einem Glasspektrographen untersuchen zu können. In diesem Falle wurden die Funkenstrecken in den beiden Rohren hintereinander geschaltet. Das Volumen des zweiten Rohres betrug etwa 250 cm³.

Als Spannungsquelle für den Funken diente ein Induktor von 15 cm Schlagweite. Im Sekundärkreis lag eine Batterie von 6 Leydener Flaschen mit einer Gesamtkapazität von etwa 8260 cm. Die Leydener Flaschen konnten einzeln in den Sekundärkreis eingeschaltet werden. Ausserdem bestand die Möglichkeit, eine variable Selbstinduktion von 0·0002348 Henry in den Sekundärkreis einzuschalten.

Es ist seit langem bekannt, dass beim Durchgang einer kondensierten Funkenentladung durch atmosphärische Luft im Spektrum des Funkens die H_α-Linie auftritt. Es war die Frage zu untersuchen, ob das Auftreten dieser Linie dem Wasserdampfgehalt der Luft oder dem Wasserstoff selbst zuzuschreiben ist. Hierzu wurde durch Überleiten über Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknete Luft in das Entladungsgefäss eingeführt und das Spektrum mit rotempfindlichen Platten photographiert. Die Intensität der H_α-Linie war nun bedeutend herabgesetzt, doch blieb sie immer noch deutlich auf der photographischen Platte zu erkennen. Brachte man nun in das Entladungsrohr selbst Phosphorpentoxyd ein und liess die schon vorher wie oben getrocknete Luft etwa 20 Stunden in ihm stehen, so zeigte eine neue Aufnahme keine Andeutung der H_α-Linie mehr.

Nachdem durch diesen Versuch das Auftreten der H_α-Linie in der Luft eindeutig dem Wasserdampfgehalt der Atmosphäre zugeschrieben werden konnte, wurde versucht, den angeblich in den höheren Atmosphärenschichten in grösserer Menge vorhandenen Wasserstoff nachzuweisen und eventuell quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Versuch waren dem Institut von Herrn Prof. WIGAND (Hamburg) drei Glaskolben mit etwa 10 Liter Rauminhalt zur Verfügung gestellt worden, die in 8000 m Höhe gefüllt worden waren.

Das Entladungsrohr wurde evakuiert und mit Luft aus einem dieser Glaskolben gefüllt. Eine sofort gemachte Aufnahme zeigte nun deutlich das Auftreten der H_α-Linie im Spektrum. Nachdem die Luft aber etwa 20 Stunden durch das im Entladungsrohr befindliche Phosphorpentoxyd getrocknet worden war, konnte man keine An-

deutung der H_α-Linie mehr feststellen. Das Spektrum war dasselbe wie das der gewöhnlichen Luft, die unter denselben Bedingungen getrocknet und mit derselben Belichtungszeit photographiert worden war.

Es wurde nun gewöhnliche getrocknete Luft mit Wasserstoff versetzt, um festzustellen, bei welchem Prozentgehalt Wasserstoff in Luft ein spektroskopischer Wasserstoffnachweis überhaupt noch möglich ist. Die zu diesen Versuchen benötigte Luft hatte sich vor Beginn des Versuches über 8 Tage lang in einer abgeschlossenen Flasche von 10 Liter Inhalt befunden, deren Boden mit Phosphorpentoxyd bedeckt war. Die so getrocknete Luft wurde dann spektroskopisch untersucht, und es zeigte sich, wie zu erwarten war, keine Spur der H_α-Linie. Der trockenen Luft wurden dann 0·037, 0·185, 0·37, 0·78 und 1·56% Wasserstoff zugesetzt.

Die Funkenstrecke in dem Entladungsrohr bestand aus etwa 2 mm starken gut gereinigten Aluminiumdrähten, deren Enden spitz zugefeilt waren und sich in einem Abstand von etwa 8 mm gegenüberstanden. Parallel zu den Elektroden lag die Batterie von 6 Leydener Flaschen. Von einer Einschaltung zusätzlicher Selbstinduktion wurde abgesehen, weil sie die Gaslinien auf Kosten der Metallinien geschwächt hätte. Die Stromstärke im Primärkreis betrug etwa 7 A. Belichtet wurde bei jeder Aufnahme 20 Sekunden lang und nachher mit Metol-Hydrochinon entwickelt.

Die Aufnahmen dieser Wasserstoff-Luft-Gemische zeigten erst bei 0·78% ein ganz schwaches Auftreten der H_α-Linie. Diese Ergebnisse stimmen mit denen Lord Rayleighs[1]) überein, der in Vakuumröhren auch erst beim Zusetzen von 1% Wasserstoff zu Luft das Auftreten der H_α-Linie feststellen konnte.

Auch Aufnahmen von Stickstoff mit 0·037, 0·37, 0·78; 3·9 und 7·8% Wasserstoffgehalt zeigten erst von 3·9% an das Auftreten der H_α-Linie.

Der Einfluss der Kapazität und der Selbstinduktion auf das Funkenspektrum von Stickstoff und Wasserstoff.

Der Intensitätsvergleich und die darauf beruhende Bestimmung der Zusammensetzung des Gases wurde nach drei Methoden ausgeführt. Es wurden die letzten Linien der einzelnen Elemente be-

[1]) Lord Rayleigh, Philos. Mag. (6) **3** (1902) 416.

stimmt und das Verschwinden der am meisten widerstandsfähigen Linien bei bestimmten Konzentrationen ermittelt. Dann wurden nach der Methode von Gerlach und Schweitzer[1]) homologe Paare von Linien gesucht und ihr Auftreten in Beziehung zu einer bestimmten Konzentration gebracht. Gerade diese Methode ist bei der quantitativen Spektralanalyse von Gasgemischen sehr zu empfehlen. Während Gerlach und Schweitzer bei jeder Linie den Einfluss von Kapazität und Selbstinduktion untersuchen mussten und nur solche Paare bei der quantitativen Untersuchung berücksichtigen konnten, die Änderungen der Selbstinduktion gegenüber invariant waren, ist das bei der quantitativen Spektralanalyse von Gasen unnötig. So bewirkt beispielsweise eine Verminderung der Kapazität von 6 auf 3 Leydener Flaschen keine irgendwie erkennbare Änderung weder des Intensitätsverhältnisses der H_α-Linie zu den Stickstofflinien, noch eine Schwächung des Spektrums überhaupt. Nur wenn die Kapazität auf 2 Leydener Flaschen herabgesetzt wird, ist eine Verminderung der Gesamtintensität zu sehen. Hiervon wird allerdings auch das Intensitätsverhältnis der H_α-Linie zu den Stickstofflinien berührt. Während nämlich bei der Variation der Kapazität von 8260 cm bis 4130 cm die H_α-Linie intensitätsgleich mit der Stickstofflinie 4447 ist, ist sie bei der Einschaltung von nur 2740 cm Kapazität wesentlich schwächer.

Wie dieser Versuch zeigt, hat man es also durch Einschalten einer hinreichend grossen Kapazität von etwa 8000 cm in der Hand, auf die Untersuchung der Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von der Kapazität zu verzichten. Die Benutzung einer grossen Kapazität hat aber noch einen anderen Vorteil. Kleine Variationen der Selbstinduktion im Bereich bis zu 0·000012 Henry beeinflussen das Intensitätsverhältnis von H_α zu den Stickstofflinien nicht wesentlich. Hingegen ist eine weitere Vermehrung der Selbstinduktion von Einfluss. Hier zeigt sich die bemerkenswerte Tatsache, dass bei Variationen der Selbstinduktion bis 0·000024 Henry die H_α-Linie ihre ursprüngliche Intensität beibehält, während die Stickstofflinien zum Schluss eine stetige Intensitätsabnahme erleiden. Intensitätsverschiebungen zwischen den Stickstofflinien selbst konnten hierbei nicht festgestellt werden.

---

[1]) Gerlach und Schweitzer, Z. anorg. allg. Chem. **173** (1928) 92; **181** (1929) 101.

Die quantitative spektroskopische Untersuchung von Gasen auf geringe Fremdgaszusätze.

Wasserstoff in Stickstoff.

Tabelle 1. Intensitätsgleiche Linien von Wasserstoff in Stickstoff.

3·9 % *H*	5·46 % *H*	7·02 % *H*	8·58 % *H*	10·14 % *H*
6563 *H* 5942 *N*	6563 *H* 5680 *N*	6563 *H* 5002 *N*	6563 *H* 4643 *N*	6563 *H* 5008–05 *N*

Die Aufnahmen wurden unter den oben gekennzeichneten Bedingungen gemacht.

Die angeführten Ergebnisse zeigen, dass bei Konzentrationen von 1 bis 20 % Wasserstoff in Stickstoff eine quantitative Spektralanalyse durchführbar ist. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass das Gasgemisch vollkommen trocken ist.

Stickstoff in Wasserstoff.

Eine weitaus dankbarere Aufgabe für die quantitative Spektralanalyse bietet der Nachweis von Stickstoff in Wasserstoff. Allerdings ist hier ein direkter Vergleich von Wasserstoff und Stickstofflinien nicht möglich, weil die Wasserstofflinien stark verbreitert sind und deshalb ein Intensitätsvergleich okular nicht durchführbar ist. Doch konnte hier durch Anschluss der Intensitäten der Stickstofflinien an die Eisenlinien der Elektroden ein zufriedenstellendes Resultat erzielt werden. Der zur Aufnahme benötigte Wasserstoff wurde in einem durch Wasserstoffabschluss von der Luft getrennten Kipp hergestellt. Jedoch scheint hier immer noch eine geringe Menge Stickstoff in der Grössenordnung von $^1/_3$ ‰ im Wasserstoff vorhanden gewesen zu sein. Die Beseitigung dieser geringen Spur Stickstoff ist mit chemischen Mitteln schwer durchzuführen, weil die in Frage kommenden Absorptionsmittel — glühendes Magnesium oder Calcium — sich mit dem Wasserstoff unter diesen Bedingungen auch verbinden.

Tabelle 2. Intensitätsgleiche Eisen- und Stickstofflinien.

7·8 % *N*	3·9 % *N*	2·43 % *N*	0·78 % *N*	0·37 % *N*	0·185 % *N*	0·037 % *N*
5008—05 *N* 4384 *Fe*	5680 *N* 5169 *Fe*	4643 *N* 4529 *Fe*	4643 *N* 4415 *Fe*	5008—05 *N* 4892 *Fe*	5680 *N* 5586 *Fe*	4631 *N* 4556—49 *Fe*
4631 *N* 4405 *Fe*	5942—40 *N* 5372—70 *Fe*	4447 *N* 4415 *Fe*		5680 *N* 5616 *Fe*		
4607 *N* 4584 *Fe*						

Eine Prüfung der Aufnahmen zeigt, dass die Eisenlinien durch den Stickstoffzusatz von ungefähr 1 % an bedeutend verstärkt werden, während die Wasserstofflinien bei den hohen Stickstoffzusätzen an Intensität verlieren. Indes wird eine quantitative Analyse hierdurch nicht unmöglich gemacht, weil für jede Konzentrationsstufe homologe Linienpaare ausgewählt werden. Ausserdem kann durch Feststellung der letzten Linien des Stickstoffes das Ergebnis der Untersuchung auf seine Richtigkeit überprüft werden.

Tabelle 3. Mit abnehmender Konzentration des Stickstoffes verschwindende Linien.

%	5680 *N*	5008—05 *N*	4643 *N*	4607 *N*	5942 *N*
7·8	+	+	+	+	+
3·9	+	+	+	+	+
2·43	+	+	+	+	+
0·78	+	+	+	+	—
0·37	+	+	+	—	—
0·185	+	+	—	—	—
0·037	—	+	—	—	—

Stickstoff in Sauerstoff.

Die Methode der quantitativ spektroskopischen Untersuchung wurde dann weiterhin auf Stickstoff—Sauerstoff-Gemische ausgedehnt. Der hierzu benötigte Sauerstoff wurde in einem Kipp aus kristallisiertem Kaliumbichromat und angesäuerter Wasserstoffperoxydlösung hergestellt, durch festes Ätzkali von geringen Spuren von Kohlendioxyd befreit und durch Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet. Die angesäuerte Wasserstoffperoxydlösung wurde durch Sauerstoff von der Luft abgeschlossen.

Es folgt nun zuerst eine Tabelle der intensitätsgleichen Linien von Stickstoff und Sauerstoff bei Stickstoffzusätzen. Ausserdem wird eine Tabelle der letzten Linien des Stickstoffes in Sauerstoff aufgestellt. Aufnahmebedingungen: Quarzspektrograph, Belichtung jedesmal 5 Minuten, Primärstromstärke etwa 6 A, Kapazität 6 Leydener Flaschen von 8260 cm Gesamtkapazität.

Die Stickstofflinien 4643—39 und 4631 können nicht auf ihr Verschwinden untersucht werden, weil sie sich mit den Sauerstofflinien 4642 bzw. 4639 überdecken.

Tabelle 4.
Intensitätsgleiche Linien von Stickstoff in Sauerstoff.

12·5 % N	6·25 % N	3·75 % N	1·25 % N	0·57 % N
5008—05 N 4596—91 O	5008—05 N 4943 O	3995 N 3983 O	5008—05 N* 4891 O	5008—05 N* 4891 O
3995 N 4121 O	3995 N 3912 O	5008—05 N 4925 O		
3437 N 3390 O	3437 N 3265 O			

* Bei 1·25 % N ist 5008—05 N etwas stärker, bei 0·57 % etwas schwächer als 4891 O.

Tabelle 5. Letzte Linien von Stickstoff in Sauerstoff.

5680—67 N	5045 N	5008—05 N	3995 N	3437 N	3331—29 N	%
+	+	+	+	+	+	12·5
+	+	+	+	+	+	6·25
+	+	+	+	+	+	3·75
—	—	+	+	+	+	1·25
—	—	+	+	+	+	0·57
—	—	+	+	—	—	0·28
—	—	—	+	—	—	0·057

Obwohl bei hohen Konzentrationen die Stickstofflinie 5008—05 intensiver ist als die Linie 3995, verschwindet die letztere nicht ganz, während die an und für sich stärkere Linie 5008—05 bei einer Konzentration von 0·057 % Stickstoff nicht mehr zu sehen ist. Das erklärt sich zwanglos daraus, dass die Komponenten der Linie 5008—05 einzeln genommen weniger intensiv sind wie die Linie 3995 und darum auch zusammengefasst schneller unter die Sichtbarkeitsgrenze sinken wie jene. Das ganz schwache Auftreten der Linie 3995 auch im Sauerstoff selbst zeigt immer noch geringe Stickstoffspuren an.

Sauerstoff in Stickstoff.

Wie schon erwähnt, ist der Nachweis von Sauerstoff in Stickstoff bei weitem nicht so empfindlich wie der Stickstoffnachweis, doch ist es immerhin möglich, Sauerstoff von 1 % an nachzuweisen.

Tabelle 6. Intensitätsgleiche Linien von Sauerstoff in Stickstoff.

12·5 %	6·25 %
4417 O 5045 N	4352—48 O 4134 N
	3750 O 3893 N

Tabelle 7. Letzte Linien von Sauerstoff in Stickstoff.

%	4417 *O*	4122 *O*	3750 *O*	3390 *O*
12·5	+	+	+	+
6·25	+	+	+	+
1·25	–	–	–	+

Wirkung von Heliumzusätzen.

Um eine Verfeinerung des Nachweises von Wasserstoff in Stickstoff zu erreichen, wurde dem Stickstoff Helium zugesetzt, weil durch die bei kleineren Elektronengeschwindigkeiten elastisch reflektierenden Heliummoleküle die Weglänge der Elektronen vergrössert und so eine grössere Wahrscheinlichkeit für eine Anregung des Wasserstoffes zu erwarten war. Das Helium wurde einer von der Firma Linde in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellten Bombe entnommen, getrocknet und dann dem Entladungsrohre zugeführt. Eine Aufnahme von Stickstoff mit 1·75 % Wasserstoff zeigt nur ganz schwach das Auftreten der H_α-Linie. Bei einer Aufnahme mit 1·75 % Wasserstoff und einem Heliumzusatz von 8·75 % ist die Wasserstofflinie bedeutend verstärkt, so dass sie die Intensität der H_α-Linie in heliumfreien Stickstoff mit 10 % Wasserstoffgehalt erreicht. Der Wasserstoffnachweis wird also durch Zusatz von etwa 10 % Helium zum Stickstoff ungefähr bei dem fünften Teil der Menge noch möglich sein, der die untere Grenze des Nachweises in reinem Stickstoff bildet. Versuchsbedingungen: Glasspektrograph, Aluminiumelektroden, Primärstromstärke 9 bis 10 A, Kapazität 6 Leydener Flaschen, keine Selbstinduktion im Sekundärkreis. Panchromatische Platten, Belichtung 20 Sekunden.

Wie schon oben erwähnt, war im Wasserstoff das Eisenspektrum bedeutend schwächer als in Luft. Dasselbe war auch für das Aluminiumfunkenspektrum der Fall. BOUCHETAL DE LA ROCHE[1]) vermutet, dass es sich bei der Intensitätsverminderung der Linien in einer Wasserstoffatmosphäre um einen mit einer Reduktion verbundenen Vorgang handelt. Es ist möglich, dass dem Auftreten der Linien des Metalls im Funken chemische Umsetzungen mit der umgebenden Atmosphäre zugeordnet sind. Eine Stütze für diese Auffassung stellt die Beobachtung dar, dass die Eisenlinien im Spektrum des Funkens in reinem Helium wegen dessen Unfähigkeit chemische Bindungen einzugehen, nicht erscheinen; sie treten dagegen sofort auf, wenn man etwa

[1]) BOUCHETAL DE LA ROCHE, Bull. Soc. chim. France (4) **25** (1928) 305.

4% Stickstoff zusetzt. Auch die Schwächung der meisten Metalllinien in reinem Wasserstoff könnte aus der geringen Neigung der meisten Metalle Hydride zu bilden, erklärt werden. Es ist in diesem Zusammenhange bemerkenswert, dass gerade die Metalle, von denen ein Hydridbandenspektrum bekannt ist, wie Gold, Kupfer, Zink und Cadmium, nach den Angaben von BOUCHETAL DE LA ROCHE[1]) in Wasserstoff keine oder nur eine sehr geringe Schwächung des Spektrums aufweisen. Dagegen tritt bei Metallen, die nicht zur Bildung von Hydriden neigen, wie Wolfram, Molybdän, Eisen, Antimon, Nickel und Zinn, in Wasserstoff eine starke Intensitätsschwächung ein. Es wäre interessant, in diesem Zusammenhang einmal die Funkenspektren der Metalle in Edelgasatmosphären zu untersuchen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. KONEN für seine wertvollen Anregungen herzlichst zu danken.

---

[1]) BOUCHETAL DE LA ROCHE, Bull. Soc. chim. France (4) **25** (1928) 305.

Ein verbessertes Differentialebullioskop.

Von

Ewald Plake.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 1. 35.)

Durch Weiterentwicklung des Ebullioskopes von Swietoslawski ist es möglich, bei kleinen Konzentrationen der siedenden Lösungen unterhalb von $6 \cdot 10^{-3}$ Mol/1000 g H_2O eine Messgenauigkeit der Siedepunktserhöhungen von 10^{-4} Grad C zu erzielen, was an Messungen von Saccharose und Resorcin dargelegt wird.

Inhalt: I. Einleitung, II. Die Apparatur, III. Versuchsmethodik, IV. Messgenauigkeit, V. Messungen an Saccharose und Resorcin.

I. Einleitung.

Die Messungen von Siedepunktserhöhungen, die in der nächsten Arbeit[1]) aufgeführt sind, zwangen zur Entwicklung eines Ebullioskopes, das auch bei Konzentrationen von $\sim {}^1/_{1000}$ Mol/1000 g H_2O hinreichend genaue Werte liefert, d. h. das bei derartigen Konzentrationen Temperaturdifferenzen siedender Lösungen mit einer Genauigkeit von etwa 10^{-4} Grad C zu bestimmen gestattet. Da ein derartiger Apparat ein über die durchgeführten Messungen hinausgehendes Interesse besitzt, erscheint eine Sonderbeschreibung gerechtfertigt.

II. Die Apparatur.

Zur Erreichung des gesteckten Zieles war von vornherein die Berücksichtigung einiger Punkte unerlässlich.

Die Verwendung von Thermoelementen in Verbindung mit dem Zernicke-Galvanometer hatte die genügende Temperaturempfindlichkeit zu bringen. Die Benutzung zweier, genau gleicher Siedeapparate in derartiger Verbindung mit der Thermobatterie, dass nur die Temperaturdifferenz zwischen beiden Apparaten gemessen wird, hatte als wichtigstes die Luftdruckschwankungen unwirksam zu machen und ermöglichte gleichzeitig die Durchführung wirklicher Differentialmessungen. Die Heizung konnte nur auf elektrischem Wege genügend gleichmässig und fein regulierbar erfolgen. Schliesslich war ein möglichst weitgehender Wärmeschutz der gesamten Apparatur als selbst-

---

1) Plake, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 113.

verständlich anzusehen, der auch nur bei elektrischer Heizung einwandfrei durchzuführen ist.

Nach mannigfaltigen Versuchen unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen erwies sich die Apparatur von SWIETOSLAWSKI für eine Weiterentwicklung als weitaus am geeignetsten[1]). Dieses Ebullioskop beruht auf dem Prinzip, das Thermometer nicht direkt in die siedende Lösung zu tauchen, in der stets Überhitzungen auftreten, sondern ein Gemisch von Dampf und siedender Lösung erst nach einem langen Wege, auf dem sich jegliche Überhitzung ausgleichen kann, gegen die Thermometerkugel spritzen zu lassen. Es liess sich jedoch unter Beachtung aller Vorsichtsmassregeln nicht wesentlich über eine Messgenauigkeit von $\sim {}^1/_{1000}{}^\circ$ C hinauskommen.

Die trotz elektrischer Heizung und Wärmeschutz bleibenden Temperaturschwankungen schienen auf ungleichmässigem Sieden zu beruhen. Das Sieden wurde wesentlich gleichmässiger durch Verwendung metallischer Innenheizkörper. Das ersehnte Ziel wurde jedoch erst nach der Beobachtung erreicht, dass die Temperaturschwankungen um so kleiner wurden, je niedriger die Siedegefässe waren. Da sich flache Siedegefässe aus Glas nur schwer herstellen lassen, wurden solche aus Metall angefertigt, die dann auch wieder von aussen nach Art elektrischer Kochtöpfe beheizt werden konnten. Der Oberteil meiner Apparatur ist aus Glas und entspricht den Angaben von SWIETOSLAWSKI; nur erwies es sich als nötig, das Ansatzrohr für den Kühler möglichst tief zu setzen und lang zu machen, um die im Kühler befindliche kalte Luft, die durch den Siedevorgang dauernd in Bewegung gehalten wird, vom Thermometergefäss möglichst fernzuhalten.

Obwohl die vorgenommenen Abänderungen nur gering sind, ist es jetzt doch möglich, bei kleinen Konzentrationen unterhalb $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/1000 g H_2O eine Genauigkeit von unter 10^{-4} Grad C zu erzielen, während bei $3 \cdot 10^{-1}$ Mol/1000 g H_2O die Genauigkeit wegen der Konzentrationsschwankungen, die infolge der Schwierigkeit, das Kondensat genügend gleichmässig in die siedende Flüssigkeit zurückzuführen, auftreten, auch nur 10^{-3} Grad C oder noch weniger beträgt.

---

[1]) SWIETOSLAWSKI, W. und ROMER, W., Bl. intern. Acad. Sci. Polonaise (A) **1924**, 59. SWIETOSLAWSKI, W., Bull. Soc. chim. France (4) **41** (1927) 717. Roczniki Chemji **7** (1927) 30. Z. physik. Chem. **130** (1927) 286. Bl. intern. Acad. Sci. Polonaise (A) **1930**, 504. Roczniki Chemji **11** (1931) 545. C. R. Acad. Sci. Paris **192** (1931) 1457.

Für dazwischenliegende Konzentrationen ist der Messfehler entsprechend.

Der Siedevorgang im Apparat ist nach Fig. 1 folgender: Im Siedegefäss *A* wird durch elektrische Bodenheizung eine geeignete Menge Flüssigkeit zu kräftigem Sieden gebracht, so dass der Dampf Flüssigkeit im Rohr *B* mit hochreisst, die dann gegen das mit Quecksilber gefüllte Gefäss *C* spritzt, in das die Thermoelemente eintauchen. Die herabtropfende Flüssigkeit wird dann gemeinsam mit dem im Kühler *D*

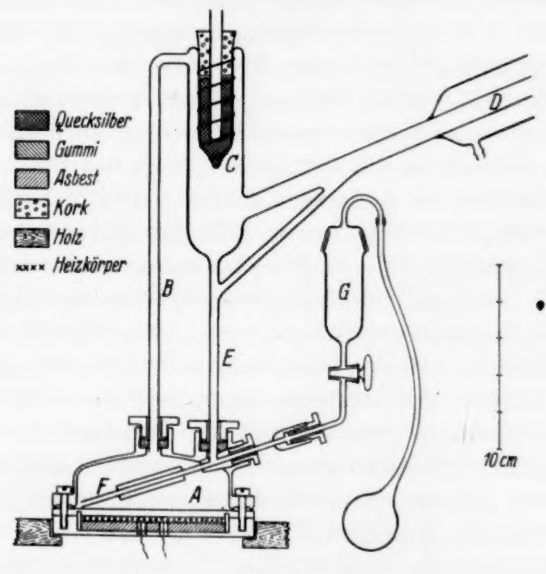


Fig. 1.

kondensierten Dampf durch die Röhren *E* und *F* dem Siedegefäss *A* wieder zugeführt. Das Gefäss *G* dient unter Benutzung des Gummiballes und Glashahnes zur Entnahme oder Zuführung von Flüssigkeit.

An Einzelheiten ist zu bemerken: Das Siedegefäss besteht aus einer versilberten Grundplatte aus Kupfer und einer gleichfalls versilberten Kapsel aus Messing von ungefähr 85 mm Innendurchmesser und 30 mm Höhe bei 150 cm³ Inhalt. Die Berührungsfläche beider ist geschliffen und durch starke Schrauben werden beide Teile mit genügender Dichtigkeit zusammengepresst. Unter der Kupferplatte befindet sich ein elektrischer Heizkörper, der von einer weiteren Platte, durch welche die Stromzuführungen isoliert hindurchgehen, unter Zwischenlage von Asbest gegen dieselbe gedrückt wird. Der

Heizkörper gibt bei 220 Volt Spannung eine Leistung von 300 Watt ab. Die Verbindung der Glasröhren *B* und *C* des Oberteiles und des Füllgefässes *G* mit dem Metallgefäss geschieht durch Verschraubungen nach Art der Stoffbuchsen unter Verwendung von Paragummi als Dichtungsmittel. Das in das Siedegefäss *A* hineinragende Silberrohr *F*, welches die Flüssigkeit an eine möglichst wenig störende Stelle zurückbringt und ausserdem noch mit einer Schutzhülse versehen ist, ist zur besseren Reinigung und Versilberung der Metallkapsel herausnehmbar und durch einen Konus eingepasst. Um das Quecksilbergefäss *C* läuft eine aufgeschmolzene Glasspirale, die stets eine vollständige Benetzung der gesamten Oberfläche von *C* ermöglicht. Die Länge des Kühlers beträgt 400 mm. Damit die Benutzung des Füllgefässes *G* durch das Kühleransatzrohr nicht gestört wird, ist in der praktischen Ausführung das Siedegefäss *A* um das Rohr *B* als Achse gegen den Oberteil des Apparates um 90° verdreht.

Nach vielen Versuchen erwies sich eine Thermosäule von acht hintereinandergeschalteten Kupfer-Konstantanelementen folgender Konstruktion am geeignetsten: Durchmesser des Kupferdrahtes 0·05 mm, des Konstantandrahtes 0·2 mm. Länge der Drähte 350 mm. Gesamtwiderstand 140 Ω. Isolation zweimal Seide. Lötung mit Weichlot. Isolation der Lötstellen durch sehr dünnwandige, beiderseits offene Glaskapillaren von 0·7 mm Durchmesser und 25 mm Länge; Fixierung derselben durch Seidengarn. Gemeinsame Unterbringung einer Gruppe von acht Lötstellen in einem dünnen, eng anschliessenden Glasrohr von 3 mm Innendurchmesser und 70 mm Länge, das in das Quecksilbergefäss *C* 40 mm tief ins Quecksilber eintaucht und mittels Kork und Metallhaltern eindeutig fixiert wird. Zur einwandfreien Wärmeübertragung auf die Thermoelemente Füllung der Glasröhren bis zur Höhe der Kapillaren mit flüssigem, hochsiedendem Paraffinöl. Vorheriges Auskochen der Thermosäule in siedendem Paraffin, um Bildung von Luftbläschen und Kapillarwirkung der Isolation zu verhüten. Schliesslich Verbindung der Glasröhren der beiden Polgruppen zum Wärmeschutz mittels Ventilschlauches aus Gummi.

Zwei derartige genau gleiche Ebullioskope, nur durch die Thermosäule miteinander verbunden, befinden sich zur Wärmeisolation ausser den Kühlern *D* und Füllgefässen *G* in einem gemeinsamen Holzkasten, der mit Korkgriess gefüllt wurde und beide Apparate vollständig bedeckte.

III. Versuchsmethodik.

Die Menge des einzufüllenden Wassers und die Stärke der Heizung ist unter dem Gesichtspunkte auszuprobieren, dass das Sieden möglichst gleichmässig erfolgt und sich die Erweiterung oberhalb des Rohres *E*, etwa bis zum Ansatzrohr des Kühlers *D* mit der herabtropfenden Flüssigkeit füllt. Ist das erreicht, so haben Schwankungen der Heizung und Flüssigkeitsmenge um 5% keinen grösseren Einfluss auf die Siedetemperatur als 10^{-4} Grad C. Für obige Apparatur erwies sich eine Füllung mit 147 cm³ Wasser und eine Heizleistung von 190 Watt pro Siedegefäss am geeignetsten.

Differentialmessungen sind in der Weise durchzuführen, dass in beiden Apparaten zunächst Wasser zum Sieden gebracht wird. Nach 1 bis 2 Stunden ist genügende Temperaturkonstanz eingetreten, dass die von der Thermosäule angezeigte Temperaturdifferenz in der Grösse von 10^{-3} Grad C liegt und sich nur sehr schwach und vollkommen stetig ändert, so dass die Zehntausendstel stets definiert sind. Die Ablesungen des Galvanometers erfolgen in Abständen von 5 Minuten. Darauf wird in einen Apparat durch das Füllgefäss *G* eine bekannte Menge Salz eingebracht, womit die Konzentration der siedenden Lösung bekannt ist. Die eintretende Änderung der Temperaturdifferenz zwischen beiden Ebullioskopen, die nach höchstens 10 Minuten sich endgültig eingestellt hat, wird mittels Zernicke-Galvanometers, bei grösseren Ausschlägen durch Kompensation bestimmt. Schliesslich wird durch Einbringen der gleichen Menge Salz in den zweiten Apparat der Galvanometerausschlag wieder rückgängig gemacht und so der Temperaturgang der Apparatur genau bestimmt. Wie oben bemerkt, sind dann bei höheren Konzentrationen die gemessenen Siedepunktserhöhungen nur auf etwa 10^{-3} Grad C messbar.

Das Füllgefäss *G* ist in gleicher Weise geeignet Flüssigkeiten und festes Salz in das Siedegefäss *A* zu bringen, da durch Ansaugen stets siedendes Wasser zur Lösung von Salz in *G* zur Verfügung steht. Für die Messung kleinster Konzentrationen ist es besser zum Einbringen Salzlösung bekannter Konzentration zu benutzen, da sich so die genaue Salzmenge viel bequemer als auf der Waage bestimmen lässt. Bei konzentrierteren Lösungen von 0·3 Mol/1000 g H_2O (bei kleinen Konzentrationen entsprechend) ist es nötig, etwa 30 cm³ des siedenden Wassers dem Siedegefäss vor Zugabe des Salzes zu entnehmen, da durch die grössere Menge Salz der Siedecharakter der Flüssigkeit so verändert wird, dass ein anderer Füllungsgrad not-

wendig ist. Nach Zugabe des Salzes erfolgt dann die Feinregulierung durch das Gefäss *G* derart, dass die rücktropfende Flüssigkeit wieder bis zum Ansatzrohr des Kühlers reicht. Das Gewicht der entnommenen und zugeführten Wassermengen ist genau zu bestimmen und in Rechnung zu stellen. Die Heizung bleibt bei allen Versuchen unverändert.

Eine Eichung der Thermosäule kann in der Weise erfolgen, dass zwischen beiden Apparaten eine Temperaturdifferenz von wenigen Grad erzeugt wird, indem ein Ebullioskop mit einer sehr konzentrierten Salzlösung, das andere mit Wasser beschickt wird. Diese Temperaturdifferenz wird einmal durch Eintauchen geeichter Beckmann-Thermometer in die Quecksilbergefässe *C*, dann durch die Thermoelemente selbst gemessen, woraus sich der Temperaturwert des Galvanometerausschlages berechnen lässt.

IV. Messgenauigkeit.

Galvanometerempfindlichkeit und Akkumulatorenspannung für die Kompensationseinrichtung sind bei jeder Messung durch Normalelement zu bestimmen und daher stets wohldefiniert.

Die Eichung der Thermosäule nach erwähntem Prinzip für Temperaturdifferenzen von 1° bis 3° C mittels geeichten Beckmann-Thermometers ergab einen Temperaturwert pro Millimeter Ausschlag und 2750 mm Skalenabstand von 0·0001139° C mit einem aus zwölf Messungen errechneten Fehler von 0·2 %.

Die mittlere Konzentration der Lösung im Apparat lässt sich aus dem Gewicht des Wassers und der zugefügten Substanz leicht genau genug berechnen und ist durch Probeanalysen bestätigt worden. Jedoch die wahre Konzentration der gegen das Quecksilbergefäss *C* spritzenden Lösung steht nicht von vornherein fest und ist in Wirklichkeit von der mittleren Konzentration verschieden. Analysen der herabtropfenden Flüssigkeit ergaben einen um $3·9_3$ % geringeren Wert, der natürlich in Rechnung zu stellen ist. Die auf diese Weise aus den mittleren errechneten wahren Konzentrationen tragen zu den Messfehlern nur unerheblich bei.

Ferner ist der sogenannte Leereffekt zu prüfen, wo bei einem Differentialversuch statt einiger Kubikzentimeter Salzlösung reines Wasser durch die Füllgefässe in die Siedeapparatur gebracht wird. Dieser Effekt erwies sich jedoch als so klein, dass er bei 2 cm³ H_2O während acht Versuchen im Mittel unter $5 \cdot 10^{-5}$ Grad C blieb.

Einzig und allein bleibt als wesentlich die Messgenauigkeit bestimmende Grösse die Inkonstanz der Siedepunkte der Lösungen.

Der Betrag des Fehlers ist abhängig von der Grösse der Siedepunktserhöhung und es folgt aus der Reproduzierbarkeit der Messungen und aus der Lage der Messpunkte, dass Siedepunktserhöhungen bis $5 \cdot 10^{-3}$ Grad C auf $7 \cdot 10^{-5}$ Grad C bestimmt sind, während von da ab, proportional mit den steigenden Werten, der Fehler wächst, dass Erhöhungen von 10^{-1} um 10^{-3} Grad C schwanken; anders ausgedrückt: oberhalb von $5 \cdot 10^{-3}$ Grad C ist der prozentische Fehler 1%, während er unterhalb davon stark anwächst, so dass die Siedepunktserhöhung, wie sie im allgemeinen bei einer Konzentration von 10^{-3} Mol/1000 g H_2O auftritt, leicht um 10% falsch gemessen werden kann. Für orientierende Messungen in diesem Gebiet ist aber ein derartiger Fehler noch zulässig.

V. Messungen an Saccharose und Resorcin.

Zur Prüfung der Apparatur wurden Messungen an den sich normal verhaltenden organischen Substanzen Saccharose und Resorcin in wässeriger Lösung bei Atmosphärendruck vorgenommen. Harnstoff war nicht messbar, da die Lösung sich beim Sieden zersetzte. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle angeführt; es bedeuten

Tabelle. Siedepunktserhöhungen von Saccharose und Resorcin.

S g/100_{H_2O}	$m/1000_{H_2O}$	ΔT	ΔT_M	OK
		Saccharose $M = 342 \cdot 18$		
0·0278	0·000811	0·000448	0·553	1·063
0·0555	0·00162	0·000842	0·519	0·997
0·111	0·00324	0·00169	0·520	1·000
0·222	0·00649	0·00335	0·516	0·992
0·444	0·01298	0·00674	0·520	0·999
1·09	0·0318	0·0165	0·519	0·999
2·25	0·0658	0·0335	0·509	0·979
4·50	0·132	0·0676	0·513	0·986
11·18	0·327	0·174	0·531	1·022
		Resorcin $M = 110 \cdot 05$		
0·00891	0·000810	0·000412	0·509	0·979
0·0178	0·00162	0·000872	0·539	1·032
0·0356	0·00324	0·00169	0·521	1·002
0·0713	0·00648	0·00341	0·526	1·012
0·143	0·0130	0·00677	0·523	1·005
0·387	0·0351	0·0184	0·524	1·007
0·693	0·0630	0·0328	0·520	1·000
1·34	0·122	0·0625	0·514	0·988
3·61	0·328	0·159	0·484	0·931

M Molekulargewicht, ferner die Zahlen der ersten Spalte (S g/100_{H_2O}) die Menge wasserfreier Substanz, die in 100 g H_2O gelöst war, in der zweiten Spalte ($m/1000_{H_2O}$) die Konzentration in Mol/1000 g H_2O, in der dritten (ΔT) die gemessene Siedepunktserhöhung in Celsiusgrad; in der vierten (ΔT_M) steht die Siedepunktserhöhung pro Mol. In der fünften Spalte findet sich der osmotische Koeffizient als Quotient aus der molekularen Erhöhung und der ebullioskopischen Konstanten des Wassers, die nach neueren Messungen[1]) 0·521 beträgt.

Die osmotischen Koeffizienten liegen für beide Substanzen um Eins herum, jedoch sind die Werte von Saccharose bei den kleinen Konzentrationen eher etwas niedriger, während bei Resorcin das Umgekehrte der Fall ist. Aber es lässt sich nicht leugnen, dass im Mittel der Wert der Konstanten von 0·521 durchaus bestätigt wird. Anders herum betrachtet spricht der durch diese Messungen erhaltene Wert von 0·52 für die Brauchbarkeit des Apparates bei derartig kleinen Konzentrationen. Die von mir gemessenen grösseren Konzentrationen von 0·3 Mol/1000 g H_2O entsprechen annähernd den bisher bekannten kleinsten Konzentrationen[2]). Ein Vergleich der Resultate zeigt innerhalb der Messfehler Übereinstimmung. Auch die nach den Literaturangaben bei höheren Konzentrationen auftretende Eigenschaft des osmotischen Koeffizienten der Saccharose, grösser als Eins zu sein, und des Resorcins, Werte kleiner als Eins zu besitzen, findet sich in meinem Messungen angedeutet. Es bleibt noch zu erwähnen, dass die Messungen der Gefrierpunktserniedrigung ein genau entsprechendes Verhalten zeigen.

[1]) Bourion und Tuttle, J. Chim. physique **26** (1929) 295. [2]) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, H. II, 1433.

Berlin, Dezember 1934.

Siedepunktserhöhungen von wässerigen Lösungen starker Elektrolyte.

Von

Ewald Plake.

(Eingegangen am 10. 1. 35.)

Es wurden die Siedepunktserhöhungen wässeriger Lösungen bei Atmosphärendruck im Konzentrationsbereich von 0·0008 bis 0·3 Mol/1000 g H_2O zur Prüfung der DEBYEschen Theorie der Elektrolyte bei 100° C von folgenden Salzen gemessen:

2-2-wertige Salze: $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $CuSO_4$, $MnSO_4$ und $NiSO_4$.

2-1-wertige Salze: $Ca(CH_3COO)_2$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $NiCl_2$ und $Pb(NO_3)_2$.

1-2-wertige Salze: $K_2C_2O_4$, K_2SO_4, Na_2SO_4 und $Na_2S_2O_3$.

Die mathematische Vertiefung der DEBYEschen Theorie durch GRONWALL, LA MER, SANDVED und GREIFF gibt den Verlauf der Kurven für die kleinen Konzentrationen bei Ionendurchmessern von 3 bis 5 Å wieder. Durch Vergleich mit Messungen der Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich, dass der Ionendurchmesser praktisch temperaturunabhängig ist. Die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten lässt bei einem Teil der 2-1- und 1-2-wertigen Salze in wässerigen Lösungen auf Assoziation im Sinne der Hypothese von NERNST schliessen.

I. Einleitung.

Meine Dissertation [1]) befasste sich mit Messungen der Verdünnungswärmen wässeriger Lösungen von 2-2-, 2-1- und 1-2-wertigen Salzen. Die Messungsergebnisse wurden zur Prüfung der DEBYEschen Theorie starker Elektrolyte benutzt und unter Heranziehung der Assoziationshypothese von NERNST [2]) liessen sich Folgerungen über die wahre Assoziation dieser Salze im Sinne von ARRHENIUS ziehen, die auch annähernd quantitativ durch vorliegende Messungen der Gefrierpunktserniedrigung und des Äquivalentleitvermögens gestützt wurden. Alle derartigen Messungen liegen jedoch im engen Temperaturbereich von 0° bis 25° C und es blieb die Aufgabe zu untersuchen, wie bei der Temperatur von 100° C die Siedepunktserhöhungen dieser Salze mit der Theorie und den Folgerungen der erwähnten Arbeit übereinstimmen.

Über diesen Gegenstand lagen bisher nur sehr wenige und unvollkommene Messungen vor, die auch längst nicht zu genügend

[1]) PLAKE, Z. physik. Chem. (A) **162** (1932) 257. [2]) NERNST, Z. physik. Chem. (A) **135** (1928) 237.

kleinen Konzentrationen herunterreichten, um die nach der DEBYEschen Theorie mit steigender Ionenwertigkeit steiler werdende Grenzkurve einigermassen genau festzulegen. Zur Durchführung dieser Aufgabe reichte die Empfindlichkeit der bisherigen Apparate zur Messung von Siedepunktserhöhungen nicht aus, und es war eine Weiterentwicklung notwendig, um auch bei Konzentrationen von 10^{-3} Mol/1000 g H_2O hinreichend genaue Werte zu erhalten.

II. Zur Messapparatur und Messgenauigkeit.

Die für diese Arbeit benutzte Apparatur ist aus dem Ebullioskop von SWIETOSLAWSKI weiter entwickelt worden und in ihrer Konstruktion und Anwendung in der voranstehenden Arbeit[1]) ausführlich dargelegt. Dort findet sich auch eine genaue Auseinandersetzung über die Messgenauigkeit, von der hier nur das Endergebnis mitgeteilt sei. Der Betrag des Fehlers ist abhängig von der Grösse der Siedepunktserhöhung, und zwar beträgt der prozentische Fehler bis zu Werten von $5 \cdot 10^{-3}$ Grad C herunter ungefähr 1% und nimmt unterhalb dieser Zahl rasch zu. Da die in dieser Arbeit gemessenen Salze bei kleinen Konzentrationen keine erheblichen Unterschiede zeigen, bei grösseren der Messfehler aber stets 1% beträgt, so liess sich in nebenstehender Tabelle 1 in Abhängigkeit von der Konzentration in Mol/1000 g H_2O der prozentische Fehler (F_P) angeben, mit dem die Messungen behaftet sind, wobei bei einer Konzentration gemessene grössere Erhöhungen den kleineren Fehler besitzen.

Tabelle 1. Messgenauigkeit.

$m/1000_{H_2O}$	F_P
0·0008	10—12 %
0·0016	5—6 %
0·0032	2·5—3 %
0·0064	1—2 %
0·016	1 %
$>$ 0·016	1 %

III. Messungen an 2-2-wertigen Salzen.

Es wurden die Siedepunktserhöhungen bei Atmosphärendruck von folgenden 2-2-wertigen Salzen im Konzentrationsbereich von 0·0008 bis 0·3 Mol/1000 g H_2O gemessen: $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$,

[1]) PLAKE, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 105.

$CuSO_4$, $MnSO_4$ und $NiSO_4$[1]). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 angeführt.

Es bedeuten M Molekulargewicht, ferner die Zahlen der ersten Spalte (S g/100_{H_2O}) die Menge wasserfreien Salzes, die in 100 g H_2O gelöst war, in der zweiten Spalte (m/1000_{H_2O}) die Konzentration in Mol/1000 g H_2O, in der dritten (ΔT) die gemessene Siedepunktserhöhung in Celsiusgrad; in der vierten (ΔT_M) steht die molare Siedepunktserhöhung. In der fünften Spalte (OK_S) findet sich der osmotische Koeffizient als Quotient aus der molaren Erhöhung und der mit Zwei multiplizierten ebullioskopischen Konstanten des Wassers, da diese Salze in zwei Ionen zerfallen. Der Wert der Konstanten beträgt 0·521[2]). In der sechsten Spalte (OK_G) endlich ist der osmotische Koeffizient eingetragen, wie er sich in entsprechender Weise aus den im LANDOLT-BÖRNSTEIN vorliegenden Daten der Gefrierpunktserniedrigung durch graphische Interpolation für die einzelnen Konzentrationen gewinnen lässt, soweit überhaupt Messungen durchgeführt sind.

Tabelle 2. Siedepunktserhöhungen 2-2-wertiger Salze.

S g/100_{H_2O}	m/1000_{H_2O}	ΔT	ΔT_M	OK_S	OK_G
		$MgSO_4$. $M = 120·39$.			
0·00972	0·000807	0·000730	0·905	0·869	0·92
0·0194	0·00161	0·00137	0·850	0·817	0·89
0·0389	0·00323	0·00256	0·794	0·764	0·845
0·0777	0·0646	0·00488	0·756	0·727	0·805
0·190	0·0158	0·01097	0·696	0·669	0·74
0·392	0·0326	0·0210	0·644	0·620	0·685
0·777	0·0650	0·0385	0·597	0·574	0·635
1·92	0·160	0·0855	0·536	0·515	0·58
3·61	0·300	0·147	0·490	0·472	0·545
		$ZnSO_4$. $M = 161·44$.			
0·0130	0·000806	0·000702	0·870	0·837	0·90
0·0260	0·00161	0·00137	0·851	0·818	0·865
0·0521	0·00323	0·00248	0·788	0·740	0·815
0·104	0·00645	0·00478	0·741	0·712	0·77
0·255	0·0158	0·01059	0·672	0·646	0·71
0·525	0·0325	0·0201	0·616	0·594	0·67
1·03	0·0640	0·0364	0·569	0·547	0·635
2·59	0·160	0·0810	0·505	0·486	0·590
4·85	0·300	0·137	0·456	0·438	0·545

[1]) Die Messungen am $CuSO_4$ besitzen nicht die gleiche Genauigkeit wie die der übrigen Salze, da beim Sieden langsame Zersetzung eintrat. [2]) BOURION und TUTTLE, J. Chim. physique **26** (1929) 295.

Tabelle 2. (Fortsetzung).

S g/100$_{H_2O}$	m/1000$_{H_2O}$	ΔT	ΔT_M	OK_S	OK_G
		$CdSO_4$. $M = 208·47$.			
0·0168	0·000807	0·000641	0·794	0·763	0·895
0·0336	0·00161	0·00131	0·813	0·782	0·86
0·0673	0·00323	0·00245	0·762	0·732	0·81
0·135	0·00646	0·00454	0·702	0·675	0·75
0·329	0·0157	0·01008	0·639	0·615	0·685
0·678	0·0325	0·0191	0·587	0·564	0·65
1·36	0·0652	0·0350	0·537	0·516	0·62
3·37	0·162	0·0764	0·473	0·454	0·565
6·22	0·299	0·128	0·428	0·411	0·525
		$CuSO_4$. $M = 159·64$.			
0·0129	0·000809	0·000720	0·890	0·856	0·875
0·0258	0·00162	0·00131	0·809	0·779	0·835
0·0516	0·00323	0·00253	0·782	0·752	0·795
0·103	0·00647	0·00472	0·733	0·702	0·755
0·252	0·0158	0·01060	0·671	0·645	0·695
0·542	0·0339	0·0209	0·617	0·593	0·63
1·04	0·0649	0·0370	0·566	0·545	0·595
2·57	0·161	0·0814	0·505	0·486	0·535
4·85	0·304	0·140	0·460	0·442	0·48
		$MnSO_4$. $M = 151·00$.			
0·0122	0·000809	0·000683	0·845	0·813	
0·0244	0·00162	0·00131	0·808	0·777	
0·0488	0·00323	0·00241	0·746	0·717	
0·0977	0·00647	0·00453	0·700	0·673	
0·239	0·0158	0·01017	0·643	0·619	
0·509	0·0337	0·0199	0·590	0·568	
0·986	0·0653	0·0356	0·544	0·524	
2·34	0·155	0·0756	0·487	0·468	0·605
4·63	0·306	0·135	0·439	0·422	0·555
		$NiSO_4$. $M = 154·75$			
0·0131	0·000849	0·000721	0·849	0·817	0·92
0·0263	0·00170	0·00140	0·827	0·795	0·895
0·0525	0·00339	0·00258	0·760	0·731	0·855
0·105	0·00679	0·00492	0·725	0·697	0·81
0·260	0·0168	0·01110	0·662	0·637	
0·537	0·0347	0·0211	0·609	0·586	
1·07	0·0690	0·0385	0·558	0·537	
2·64	0·170	0·0842	0·494	0·475	
5·15	0·333	0·148	0·444	0·427	

Eine erste Prüfung der DEBYEschen Theorie der Elektrolyte ist an dem sogenannten Grenzgesetz vorzunehmen, das sich aus der weiter unten angegebenen Formel durch alleinige Berücksichtigung des ersten Summanden unter Annahme eines verschwindenden Ionendurchmessers $a = 0$ ergibt. Die theoretischen Werte des osmotischen Koeffizienten für diesen Grenzfall sind in Tabelle 3 in der mit f_0^D bezeichneten Spalte zu finden, berechnet für 100° C und unter Zugrundelegung der Di-

elektrizitätskonstante nach WYMAN[1]), deren Wert annähernd in der Mitte der gemessenen Dielektrizitätskonstanten liegt. Sämtliche in dieser Arbeit angegebenen theoretischen osmotischen Koeffizienten gelten eigentlich für Konzentrationen (γ) in Mol/Liter Lösung, während die Messungen in Mol/1000 g H_2O ausgeführt sind, jedoch kann wegen der Unbestimmtheit der theoretischen Werte von einer Umrechnung abgesehen werden.

Tabelle 3. Osmotischer Koeffizient (100° C). Grenzgesetz.

γ	f_0^D
0·05	0·160
0·025	0·406
0·01	0·624
0·005	0·734
0·0025	0·812
0·001	0·881
0·0005	0·916

Der Vergleich zeigt, dass wesentliche Abweichungen der Messungen vom Grenzgesetz vorliegen. Bei kleinen Konzentrationen sind die gemessenen osmotischen Koeffizienten kleiner als die theoretischen; zu ihrer Darstellung müsste das Grenzgesetz durch Einführung negativer Ionendurchmesser abgeändert werden. Bei höheren Konzentrationen sind die gemessenen Werte von dem nur einen Sonderfall darstellenden Grenzgesetz sehr verschieden und dem Betrage nach von der Konzentration 0·1 Mol/1000 g H_2O ab kleiner als 0·5. Das letztere bedeutet, dass nach der klassischen Auffassung von ARRHENIUS nicht nur keine Ionen in der Lösung vorhanden sind, sondern dass einzelne Moleküle dieser Salze durch Selbstkomplexbildung zusammengetreten sind. Nach den Messungen der Verdünnungswärmen sind aber diese Salze mit guten Gründen als praktisch vollständig dissoziiert anzusehen, eine Annahme, die auch durch diese Arbeit, wie weiter unten auseinandergesetzt, gestützt wird. Darum ist eine Erklärung für diese Erscheinung nur darin zu suchen, dass bei höheren Konzentrationen infolge der grösseren Ionendichte wegen der doppelten Ladung der Ionen dieselben durch gegenseitige elektrische Wechselwirkung so stark in ihrer freien Beweglichkeit gehemmt sind, dass sie nur wenig zu einer Siedepunktserhöhung beitragen können, ein Verhalten, das auch durch die sehr steil verlaufende Grenzkurve des osmotischen Koeffizienten wahrscheinlich gemacht wird.

[1]) WYMAN, Physic. Rev. **35** (1930) 623.

Die bei den kleinen Konzentrationen auftretenden Abweichungen der Messungen im Sinne negativer Ionendurchmesser finden sich gleichfalls bei den Verdünnungswärmen (dort schon bei wesentlich grösseren Konzentrationen) und sind nach den vorliegenden Messungen der Gefrierpunktserniedrigung und des Äquivalentleivermögens dort ebenfalls vorhanden. Zur Erklärung sind die für die DEBYEsche Theorie berechneten höheren Näherungen[1]) heranzuziehen, die um so weniger vernachlässigt werden dürfen, je grösser die Ionenwertigkeit ist. Für den osmotischen Koeffizienten f_0^{GLS} bei 100° C unter Zugrundelegung der Dielektrizitätskonstanten nach WYMAN lautet die Reihenentwicklung bis zum fünften Gliede für 2-2-wertige Salze:

$$1-f_0^{GLS} = + \; 32{\cdot}19 \frac{1}{10^8 a} \cdot \left[\frac{1}{\varkappa a} - \frac{1}{2}\frac{1}{1+\varkappa a} - \frac{1}{\varkappa^2 a^2}\log(1+\varkappa a)\right]$$
$$- \; 16{\cdot}67 \cdot \frac{1}{(10^8 a)^3} \cdot 10^3 \left[X_3(\varkappa a) - 6\, Y_3(\varkappa a)\right]$$
$$- \; 172{\cdot}7 \cdot \frac{1}{(10^8 a)^5} \cdot 10^5 \left[X_5(\varkappa a) - 10\, Y_5(\varkappa a)\right].$$

Die Grösse $\varkappa$, die DEBYEsche charakteristische Länge, ist gleich $0{\cdot}7002\sqrt{\gamma}$, wobei γ die Konzentration in Mol pro Liter Lösung bedeutet; a ist ein mittlerer Durchmesser beider Ionen. Die Funktionen X_3, X_5, Y_3 und Y_5 sind von GRONWALL, LA MER und SANDVED numerisch berechnet. Obige Ausdrücke: $10^3[X_3-6\,Y_3]$ und $10^5[X_5-10\,Y_5]$ liegen für die hier in Frage kommenden Grenzen von $0 < \varkappa a < 1{\cdot}5$ zwischen $\pm 0{\cdot}3$, wobei für die kleinsten Konzentrationen, also kleine $\varkappa a$, negative Werte erhalten werden, d. h. es wird eine Korrektion des Grenzgesetzes im Sinne negativer Ionendurchmesser vorgenommen, wie es die Messergebnisse verlangen. In Tabelle 4 findet sich eine

Tabelle 4. Osmotische Koeffizienten 2-2-wertiger Salze nach der fünften Näherung für verschiedene a-Werte bei 100° C.

γ	$a=2$ Å	$a=3$ Å	$a=4$ Å	$a=5$ Å
0·25		0·516		
0·1		0·620	0·605	
0·05		0·654	0·632	0·676
0·025		0·626	0·672	0·706
0·01		0·591	0·707	0·749
0·005		0·619	0·742	0·785
0·0025	0·218	0·687	0·787	0·824
0·001	0·537	0·790	0·851	0·875
0·0005	0·708	0·855	0·890	0·908

[1]) GRONWALL, LA MER, SANDVED, Physik. Z. **29** (1928) 358.

aus obiger Formel berechnete Zusammenstellung von osmotischen Koeffizienten (f_0^{GLS}) für verschiedene Ionendurchmesser in Abhängigkeit von der Konzentration. Die Konvergenz der Reihe ist für kleine Ionendurchmesser sehr schlecht, da in der Formel die fünfte Potenz um ein Mehrfaches grösser als die dritte sein kann. Erst von $a = 4$ Å ab sind die erhaltenen theoretischen Werte zuverlässig, während für kleine a-Werte dieselben nur zur Orientierung benutzt werden dürfen. Das zeigt sich auch daran, dass die Messergebnisse durch diese Formel (auch bei den Verdünnungswärmen) bis zu um so höheren Konzentrationen richtig wiedergegeben werden, je grösser der Ionendurchmesser für das betreffende Salz ist.

Tabelle 5.

$m/1000_{H_2O}$	OK_S $MgSO_4$	f_0^{GLS} $a = 4$ Å
0·000807	0·869	0·865
0·00161	0·817	0·825
0·00323	0·764	0·770
0·00646	0·727	0·725
0·0158	0·669	0·690
0·0326	0·620	0·655

In Tabelle 5 sind die für 100° C berechneten osmotischen Koeffizienten (f_0^{GLS}) der fünften Näherung mit dem Ionendurchmesser von 4 Å neben die gemessenen osmotischen Koeffizienten (OK_S) des $MgSO_4$ gestellt. Macht man für das $CdSO_4$ eine Gegenüberstellung mit den Werten von 3 oder 3·5 Å, so ist eine wesentlich schlechtere Übereinstimmung vorhanden; aber hierbei sind die Korrektionen durch die fünfte Potenz grösser als durch die dritte, die theoretischen Werte also nur für eine näherungsweise Berechnung des Ionendurchmessers brauchbar. Für die übrigen gemessenen Salze liegen die Ionendurchmesser zwischen denen des $CdSO_4$ und $MgSO_4$, also für sämtliche sechs Salze zwischen 3 und 4 Å. Nach den Verdünnungswärmen ergab sich für diese Salze ebenfalls ein Ionendurchmesser von 3 bis 4 Å, was hiermit in guter Übereinstimmung steht. GRONWALL, LA MER und SANDVED berechnen aus Messungen der Gefrierpunktserniedrigung des $MgSO_4$ und aus Messungen der EMK für $ZnSO_4$ ebenfalls Ionendurchmesser gleicher Grösse. Daraus würde folgen, dass die DEBYEsche Theorie auch die Temperaturabhängigkeit jedenfalls annähernd richtig wiedergibt und dass eine Temperaturabhängigkeit des Ionendurchmessers praktisch nicht vorhanden ist. Schon aus den Messungen der Verdünnungswärmen glaubte ich schliessen zu dürfen, dass

$da/dT \sim 0$ ist, eine Annahme, die hier bestätigt wird. Es bleibt aber bei den Verdünnungswärmen praktisch vollständig dissoziierter Salze der Widerspruch bestehen, dass sie eine gegenüber der Theorie beträchtlich grössere Temperaturabhängigkeit besitzen, die auch nicht durch Glieder mit da/dT erklärt werden kann und in ihren Ursachen noch dunkel ist. Für den osmotischen Koeffizienten dürfte aber die Theorie die Temperaturabhängigkeit ergeben.

Aus den Verdünnungswärmen folgt, dass die betrachteten sechs Sulfate praktisch vollständig dissoziiert sind. Der Hauptgrund liegt in der Tatsache, dass bis zu Konzentrationen von 0·5 Mol/Liter und einer Temperatur von 20° C keine negativen Verdünnungswärmen auftreten. Aus den Siedepunktserhöhungen ist die Frage der Assoziation nicht so einfach zu entscheiden, da sich hier DEBYE-Effekt und Siedepunktserhöhung durch nicht zerfallene Moleküle additiv verhalten. Jedoch ergibt sich ebenfalls, dass keine Assoziation vorliegt; eine Begründung kann aber erst nach Besprechung der 2-1- und 1-2-wertigen Salze erfolgen.

Die Abstufung der Ionendurchmesser ist so, dass für die Elemente derselben Spalte des periodischen Systems das Element mit dem grösseren Atomgewicht den kleineren Ionendurchmesser besitzt, eine Reihenfolge, die sich unverändert bei Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung, Äquivalentleitvermögen und Verdünnungswärmen findet. Bei 1-1-, 2-1- und 1-2-wertigen Salzen würde die Reihenfolge umgekehrt sein und ist bei den 2-2-wertigen Salzen wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass wegen der doppelten Ladung das an sich kleinere Ion eine so starke Hydrathülle anlagert, dass die Durchmesser der hydratisierten Ionen umgekehrt abgestuft sind. Die anderen Spalten des perodischen Systems angehörenden Elemente *Cu*, *Mn*, *Ni* lassen in dem elektrolytischen Verhalten ihrer Sulfate unter sich und gegen die übrigen Salze keine eindeutige Abstufung der Ionendurchmesser erkennen, was bei ihrem verschiedenen chemischen Charakter nicht notwendig der Fall zu sein braucht.

IV. Messungen an 2-1- und 1-2-wertigen Salzen.

Es wurden die Siedepunktserhöhungen bei Atmosphärendruck im Konzentrationsbereich von 0·0008 bis 0·3 Mol/1000 g H_2O von den 2-1-wertigen Salzen: $Ca(CH_3COO)_2$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $NiCl_2$ und $Pb(NO_3)_2$ und den 1-2-wertigen Salzen: $K_2C_2O_4$, K_2SO_4, Na_2SO_4 und $Na_2S_2O_3$ gemessen. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 6

und 7 aufgeführt. Die Bezeichnung der Spalten ist dieselbe wie für die 2-2-wertigen Salze in Tabelle 2; nur sind die osmotischen Koeffizienten aus Siedepunktserhöhung (OK_S) und Gefrierpunktserniedrigung (OK_G) hier durch Division mit dem dreifachen Wert der ebullioskopischen Konstanten des Wassers (0·521) zu berechnen, da diese Salze in drei Ionen zerfallen.

Tabelle 6. Siedepunktserhöhungen 2-1-wertiger Salze.

S g/100$_{H_2O}$	m/1000$_{H_2O}$	ΔT	ΔT_M	OK_S	OK_G
		$Ca(CH_3COO)_2$. $M = 158·12$.			
0·0125	0·000809	0·00124	1·531	0·982	
0·0250	0·00162	0·00242	1·494	0·958	
0·0500	0·00324	0·00463	1·430	0·917	
0·100	0·00647	0·00884	1·366	0·876	
0·250	0·0158	0·0206	1·299	0·833	
0·483	0·0306	0·0380	1·244	0·798	
1·04	0·0655	0·0775	1·183	0·758	
2·58	0·163	0·182	1·113	0·714	
		$CaCl_2$. $M = 110·99$.			
0·00898	0·000809	0·00124	1·529	0·980	0·99
0·0180	0·00162	0·00238	1·472	0·943	0·985
0·0359	0·00324	0·00468	1·446	0·926	0·97
0·0718	0·00647	0·00909	1·405	0·901	0·945
0·174	0·0158	0·0214	1·355	0·868	0·905
0·363	0·0327	0·0428	1·310	0·839	0·885
0·722	0·0650	0·0808	1·243	0·797	0·865
1·78	0·160	0·197	1·231	0·789	0·87
3·50	0·315	0·411	1·304	0·836	0·905
		$Ca(NO_3)_2$. $M = 164·09$.			
0·0133	0·000809	0·00125	1·542	0·988	
0·0265	0·00162	0·00243	1·501	0·962	
0·0531	0·00324	0·00463	1·429	0·916	
0·106	0·00647	0·00906	1·398	0·897	
0·260	0·0158	0·0213	1·345	0·862	
0·538	0·0328	0·0426	1·298	0·833	
1·070	0·0653	0·0828	1·267	0·813	
2·65	0·162	0·203	1·258	0·806	0·82
5·24	0·319	0·407	1·276	0·817	0·82
		$NiCl_2$. $M = 129·60$.			
0·0105	0·000809	0·00126	1·541	0·988	0·995
0·0210	0·00162	0·00236	1·463	0·938	0·99
0·0419	0·00324	0·00466	1·440	0·923	0·98
0·0839	0·00647	0·00900	1·391	0·892	0·965
0·205	0·0158	0·0213	1·35	0·864	0·93
0·425	0·0328	0·0428	1·306	0·837	0·905
0·841	0·0649	0·0849	1·307	0·838	0·88
2·08	0·161	0·209	1·299	0·833	0·88
4·08	0·315	0·412	1·308	0·839	0·915

Tabelle 6 (Fortsetzung).

S g/100$_{H_2O}$	m/1000$_{H_2O}$	ΔT	ΔT_M	OK_S	OK_G
		$Pb(NO_3)_2$.	$M = 331·22$.		
0·0268	0·000809	0·00128	1·580	1·013	0·97
0·0536	0·00162	0·00246	1·521	0·974	0·955
0·107	0·00324	0·00469	1·448	0·928	0·93
0·214	0·00647	0·00894	1·380	0·885	0·900
0·524	0·0158	0·0207	1·307	0·838	0·855
1·08	0·0327	0·0405	1·237	0·793	0·795
2·15	0·0650	0·0765	1·176	0·754	0·745
5·41	0·163	0·179	1·095	0·702	0·67
10·02	0·303	0·314	1·036	0·664	0·60

Tabelle 7. Siedepunktserhöhungen 1-2-wertiger Salze.

S g/100$_{H_2O}$	m/1000$_{H_2O}$	ΔT	ΔT_M	OK_S	OK_G
		$K_2C_2O_4$.	$M = 166·20$.		
0·0135	0·000809	0·00122	1·508	0·967	
0·0269	0·00162	0·00243	1·500	0·961	
0·0538	0·00324	0·00475	1·468	0·941	
0·1076	0·00648	0·00916	1·414	0·907	
0·263	0·0158	0·0216	1·367	0·876	
0·538	0·0328	0·0435	1·325	0·849	
1·09	0·0655	0·0840	1·283	0·822	
2·71	0·163	0·200	1·226	0·786	0·78
5·40	0·325	0·386	1·189	0·762	0·74
		K_2SO_4.	$M = 174·27$.		
0·0141	0·000809	0·00123	1·512	0·971	0·98
0·0282	0·00162	0·00242	1·498	0·959	0·97
0·0564	0·00324	0·00467	1·441	0·924	0·95
0·113	0·00647	0·00915	1·414	0·906	0·925
0·276	0·0158	0·0214	1·350	0·865	0·88
0·606	0·0348	0·0446	1·282	0·822	0·845
1·14	0·0654	0·0808	1·237	0·793	0·815
2·85	0·164	0·191	1·164	0·746	0·74
5·70	0·327	0·363	1·111	0·713	0·695
		Na_2SO_4.	$M = 142·07$.		
0·0115	0·000809	0·00123	1·519	0·975	0·98
0·0230	0·00162	0·00244	1·507	0·940	0·965
0·0460	0·00324	0·00473	1·458	0·926	0·94
0·0919	0·00647	0·00925	1·430	0·916	0·925
0·225	0·0158	0·0216	1·366	0·876	0·885
0·462	0·0325	0·0425	1·305	0·837	0·85
0·918	0·0646	0·0806	1·247	0·799	0·81
2·25	0·159	0·186	1·175	0·753	0·755
4·38	0·308	0·344	1·118	0·716	0·70

Tabelle 7 (Fortsetzung).

S g/100$_{H_2O}$	m/1000$_{H_2O}$	ΔT	ΔT_M	OK_S	OK_G
		$Na_2S_2O_3$. $M = 158·12$.			
0·0102	0·000809	0·00125	1·542	0·988	
0·0203	0·00162	0·00240	1·484	0·951	
0·0406	0·00324	0·00469	1·449	0·929	
0·0813	0·00647	0·00913	1·411	0·905	
0·250	0·0158	0·0216	1·368	0·877	
0·514	0·0325	0·0435	1·336	0·856	
1·03	0·0650	0·0835	1·299	0·833	
2·55	0·161	0·202	1·255	0·805	0·78
5·02	0·317	0·387	1·220	0·782	0·72

Ein Vergleich der Messungen mit dem DEBYEschen Grenzgesetz des osmotischen Koeffizienten für 100° C, das sich für diese Salze aus der unten angegebenen Formel durch alleinige Berücksichtigung der ersten Klammer unter der Annahme eines verschwindenden Ionendurchmessers $a = 0$ ergibt und dessen Werte in Tabelle 8 in der zweiten Spalte zu finden sind, zeigt für die kleinsten Konzentrationen annähernde Übereinstimmung; in gleicher Weise verhalten sich Gefrierpunktserniedrigung, Äquivalentleitvermögen und bei Verdünnungswärmen vollständig dissoziierte Salze. Diese annähernde Gültigkeit des Grenzgesetzes ist aber von keiner grossen Bedeutung, denn natürlich sind auch in diesem Falle die von LA MER, GRONWALL und GREIFF[1]) für die unsymmetrischen Salze angegebenen höheren Näherungen heranzuziehen und festzustellen, ob sich vernünftige Ionendurchmesser ergeben. Für den osmotischen Koeffizienten f_0^{LGG} bei 100° C unter Zugrundelegung der Dielektrizitätskonstanten nach WYMAN lautet die Reihenentwicklung bis zum dritten Gliede für 2-1- und 1-2-wertige Salze:

$$
\begin{aligned}
1 - f_0^{\mathrm{LGG}} = 16·09 & \cdot \frac{1}{10^8 a} \cdot \left[\frac{1}{\varkappa a} - \frac{1}{2}\,\frac{1}{1+\varkappa a} - \frac{1}{\varkappa^2 a^2}\log(1+\varkappa a)\right] \\
& + 1·295 \cdot \frac{1}{(10^8 a)^2} \cdot 10^2 \cdot \left[\frac{1}{2} X_2(\varkappa a) - 2\,Y_2(\varkappa a)\right] \\
& - 1·042 \cdot \frac{1}{(10^8 a)^3} \cdot 10^3 \cdot \left[\frac{1}{2} X_3^*(\varkappa a) - 3\,Y_3^*(\varkappa a)\right] \\
& - 3·126 \cdot \frac{1}{(10^8 a)^3} \cdot 10^3 \cdot \left[\frac{1}{2} X_3(\varkappa a) - 3\,Y_3(\varkappa a)\right].
\end{aligned}
$$

$\varkappa$, die charakteristische Länge, ist gleich $0·6065\,\sqrt{\gamma}$, wobei γ die Konzentration in Mol/Liter Lösung; a ist der mittlere Ionendurchmesser. Die Funktionen X_2, Y_2, X_3, Y_3 und X_3^*, Y_3^* sind in der erwähnten

[1]) LA MER, GRONWALL und GREIFF, J. physic. Chem. **35** (1931) 2245.

Arbeit numerisch angegeben. In Tabelle 8 sind die aus obiger Formel berechneten osmotischen Koeffizienten nebst den Werten des Grenzgesetzes zusammengestellt.

Tabelle 8. Osmotische Koeffizienten 2-1- und 1-2-wertiger Salze für 100° C nach dem Grenzgesetz und der dritten Näherung für verschiedene Ionendurchmesser und Konzentrationen.

	Grenzgesetz	$a = 1$ Å	$a = 2$ Å	$a = 3$ Å	$a = 4$ Å	$a = 5$ Å
0·25	0·187	0·357				
0·1	0·486	0·436	0·699			
0·05	0·636	0·564	0·750	0·783		
0·025	0·743	0·680	0·797	0·831	0·849	
0·01	0·837	0·792	0·858	0·877	0·887	0·895
0·005	0·885	0·856	0·895	0·907	0·904	0·917
0·0025	0·919	0·900	0·924	0·930	0·934	0·937
0·001	0·949	0·941	0·950	0·953	0·955	0·957
0·0005	0·964	0·958	0·964	0·966	0·967	0·968

Tabelle 9.

$m/1000_{H_2O}$	OK_S $CaCl_2$	f_0^{LGG} $a = 4$ Å
0·000809	0·980	0·961
0·00162	0·943	0·946
0·00324	0·926	0·930
0·00647	0·901	0·909
0·0158	0·868	0·876

Tabelle 9 bringt die für 100° C berechneten osmotischen Koeffizienten (f_0^{LGG}) der dritten Näherung mit dem Ionendurchmesser von 4 Å und die gemessenen Werte (OK_S) des $CaCl_2$ nebeneinander, welches Salz sich nach der Verdünnungswärme unkompliziert verhält. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Die übrigen gemessenen Salze zeigen mit zwei Ausnahmen bei Wahl von Ionendurchmessern zwischen 3 und 5 Å ein ähnliches Verhalten. Dem Betrage nach sind die Ionendurchmesser von vernünftiger Grösse und gleich denen der 2-2-wertigen Salze. Eine genauere Berechnung derselben ist wegen der stets vorhandenen Unbestimmtheit der theoretischen Werte nicht möglich. La Mer, Gronwall und Greiff finden in ihrer Arbeit aus Messungen der Gefrierpunktserniedrigung für das dem $CaCl_2$ ähnliche $BaCl_2$ einen Wert $a = 3·4$ Å, ferner für das K_2SO_4 $a = 3·6$ Å. Daraus würde also für die unsymmetrischen Salze folgen, dass auch hier die Theorie die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten wiedergibt und dass eine Temperaturabhängigkeit des Ionendurchmessers praktisch kaum vorhanden ist.

Die erwähnten Ausnahmen, bei denen zur Darstellung der Messungen kleinere Ionendurchmesser herangezogen werden müssten, eine Annahme, gegen die Vieles spricht, sind das *Ca*-Acetat und das $Pb(NO_3)_2$. So ähnlich der Verlauf der osmotischen Koeffizienten der beiden Salze nach der Siedepunktserhöhung ist, so dürfte ihre Sonderstellung doch auf verschiedenen Ursachen beruhen. Nach den Verdünnungswärmen besitzt das *Ca*-Acetat übernormal grosse positive Werte, während das $Pb(NO_3)_2$ sich durch äusserst stark negative Verdünnungswärmen auszeichnet. Das Verhalten des Acetats ist nicht zu klären; wahrscheinlich ist dieses Salz schon kein starker Elektrolyt im Sinne der Theorie mehr und würde dann nicht hierher gehören im Gegensatz zum Kaliumoxalat, das sich in den Rahmen der übrigen Salze einfügt.

Bei den Messungen der Verdünnungswärmen hatte sich gezeigt, dass ein Teil der Salze negative Verdünnungswärmen besitzt, zu deren Erklärung die Hypothese von Nernst herangezogen wurde, wonach bei Auftreten dieser Erscheinung neben den einzelnen Ionen noch undissoziierte Moleküle oder zusammengesetzte Ionen in der Lösung vorhanden sind. Aus der Temperaturabhängigkeit der Verdünnungswärmen konnten die Assoziationsgrade im Sinne von Arrhenius berechnet werden unter der wohlbegründeten Annahme, dass in einer Lösung der 2-1- oder 1-2-wertigen Salze von 0·025 Mol/Liter zwar keine Salzmoleküle mehr, wohl aber undissoziierte Anteile, aus einem 2- und einem 1-wertigen Ion zusammengesetzt, vorhanden sind, deren Betrag bei dieser Konzentration und 20° C ungefähr 1% des gelösten Salzes ausmachte. Das $Pb(NO_3)_2$ nahm dabei eine ganz besondere Stellung ein, indem dafür eine etwa zehnmal grössere Assoziation errechnet wurde.

Der osmotische Koeffizient wird aus der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung durch Division mit der mit einem konstanten Faktor versehenen ebullioskopischen Konstanten unter der Voraussetzung bestimmt, dass sämtliche Moleküle vollständig in ihre Einzelionen zerfallen sind, wobei nach der Zahl dieser Ionen der erwähnte Faktor zu wählen ist. Sind nun in der Lösung undissoziierte Anteile vorhanden, so wird auf diese Weise gewissermassen der osmotische Koeffizient zu klein erhalten. Andererseits wird aber auch der Debye-Effekt der Ionen verkleinert wegen des Fehlens der Ionen, die erst durch vollständigen Zerfall des Salzes entstehen würden, also hierdurch der osmotische Koeffizient wieder vergrössert. Welcher von

beiden Einflüssen grösser ist, hängt vom Betrage des errechneten osmotischen Koeffizienten und von der Art der unzerfallenen Anteile ab; und zwar ist der zweite Einfluss um so kleiner gegenüber dem ersten, je mehr sich der osmotische Koeffizient dem Werte Eins nähert. Nun ist die Temperaturabhängigkeit dieser Einflüsse festzustellen. Der DEBYE-Effekt ist bei 100° C für wässerige Lösungen wegen des mit steigender Temperatur stark sinkenden Wertes der Dielektrizitätskonstanten des Wassers grösser als bei 0° C, also der osmotische Koeffizient wird kleiner, sobald die Temperatur steigt. Auf der anderen Seite zerfallen die undissoziierten Anteile mit wachsender Temperatur, somit wird der durch Nichtberücksichtigung derselben bei der Ausrechnung des osmotischen Koeffizienten gemachte Fehler kleiner. Beide untersuchten Einflüsse haben also entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit. Das hat zu bedeuten, dass Salze in denen undissoziierte Anteile vorhanden sind, wegen dieser entgegengesetzt laufenden Temperaturgänge einen von der Temperatur wesentlich weniger beeinflussten osmotischen Koeffizienten besitzen dürfen als solche Salze, die von vornherein bei den untersuchten Konzentrationen vollständig in Ionen zerfallen sind; danach hat die Differenz zwischen (OK_G) und (OK_S) in den Tabellen für ein bestimmtes, bei allen Temperaturen vollständig zerfallendes Salz bei gleicher Konzentration stets einen erheblichen positiven Wert zu besitzen.

Tabelle 10. Differenz $(OK_G)-(OK_S)$.

Salz	$m/1000_{H_2O}$ 0·0065	$m/1000_{H_2O}$ 0·16
$MgSO_4$	+0·078	+0·065
$ZnSO_4$	+0·058	+0·104
$CdSO_4$	+0·075	+0·111
$CuSO_4$	+0·053	+0·049
$MnSO_4$	—	+0·137
$NiSO_4$	+0·113	—
Ca-Acetat	—	—
$CaCl_2$	+0·044	+0·088
$NiCl_2$	+0·075	+0·045
$Ca(NO_3)_2$	—	+0·014
$K_2C_2O_4$	—	−0·006
K_2SO_4	+0·014	−0·006
Na_2SO_4	+0·009	+0·002
$Na_2S_2O_3$	—	−0·025
$Pb(NO_3)_2$	+0·015	−0·032

In der Tabelle 10 ist für zwei Konzentrationen $m/1000_{H_2O}$ von 0·0065 und 0·16 für sämtliche fünfzehn gemessenen Salze die Differenz $(OK_G)-(OK_S)$ aufgeführt, und zwar sind die Salze schon nach der Grösse dieser Differenz in zwei Klassen geteilt, wobei die Salze, bei denen nach obiger Darlegung Assoziation anzunehmen ist, an zweiter Stelle kommen.

Ein Vergleich mit Ergebnissen aus den Verdünnungswärmen ergibt in schöner Bestätigung, dass gerade die Salze der zweiten Klasse und nur diese auch dort die Erscheinung der Assoziation zeigen. Mehr aus den Messungen der Siedepunktserhöhungen herauszuholen, ist kaum möglich. Alle Salze (ausser $Pb(NO_3)_2$) dürften nach der aus der Verdünnungswärme sich ergebenden, sehr grossen Temperaturabhängigkeit des Assoziationsgrades bei 100° C im untersuchten Konzentrationsbereich vollständig in Einzelionen zerfallen sein; dafür spricht auch die oben angegebene Grösse der Ionendurchmesser von 3 bis 5 Å, die sonst zu klein ausgefallen wären, wie es vielleicht bei den erwähnten Werten aus der Gefrierpunktserniedrigung der Fall ist. Für das bei gewöhnlicher Temperatur äusserst stark assoziierte $Pb(NO_3)_2$ könnte bei 100° C noch Assoziation zu erwarten sein; tatsächlich ist der osmotische Koeffizient desselben kleiner als der der übrigen unsymmetrischen Salze. Nach roher Schätzung durch Vergleich dieses Salzes mit den osmotischen Koeffizienten der bei 100° C als völlig zerfallen angenommenen 1-2-wertigen Salze wie K_2SO_4, beträgt bei 100° C und einer Konzentration von 0·25 Mol/Liter die Assoziation des $Pb(NO_3)_2$ etwa 10%.

Da die Folgerungen aus den Siedepunktserhöhungen in bezug auf Assoziation nirgends den Ergebnissen der Arbeit über Verdünnungswärmen widersprechen, so liegt hier erneut eine Bestätigung der Hypothese von Nernst vor, dass starke Elektrolyte auch in verdünnter Lösung nicht vollständig in Einzelionen zerfallen zu sein brauchen.

Es ist an ungeklärten Eigentümlichkeiten der osmotischen Koeffizienten nach der Siedepunktserhöhung noch zu erwähnen, dass die Werte des $CaCl_2$ und $NiCl_2$ sich abnorm verhalten und wieder grösser werden mit wachsender Konzentration. Ferner kommen Überschneidungen im Verlauf der osmotischen Koeffizienten der verschiedenen Salze vor, sogar wenn ein Teil des Ionenpaares bei zwei Salzen gleich ist, wie z. B. $CaCl_2$ und $Ca(NO_3)_2$ oder wahrscheinlich auch Na_2SO_4 und K_2SO_4, wobei noch bei höheren Konzentrationen

entgegen der natürlichen Reihenfolge im periodischen System das K_2SO_4 den kleineren osmotischen Koeffizienten besitzt.

Über die Gründe, die bei einem Teil der Salze zur Assoziation führen, ist in der Arbeit über Verdünnungswärmen etwas gesagt, auf die hier verwiesen werden muss.

Diese und die voranstehende Arbeit wurden im I. Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Den Herren Prof. Nernst und Wehnelt danke ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes. Ferner danke ich herzlichst Herrn Professor Nernst für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Priv.-Doz. Dr. Orthmann für sein liebenswürdiges Interesse an derselben. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Gewährung eines Jungakademiker- und eines Forschungsstipendiums zu grossem Danke verpflichtet.

Berlin, im Dezember 1934.

Über eine Mischungsregel für die Viscosität wässeriger Lösungen starker Elektrolyte, sowie die empirische Ermittelung der spezifischen Ionenviscositäten und der Verminderung der Hydrolyse durch ein Neutralsalz.

Von

Hans Tollert.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 1. 35.)

1. Es wurde die Zähigkeit von acht wässerigen Lösungsgemischen starker Elektrolyte in zwei verschiedenen Konzentrationsstufen (0·1 norm. und 1·0 norm.) bei 20° C gemessen in der Weise, dass die Konzentration in der Mischung gleich der Summe der Konzentrationen der Komponenten war. Alle Lösungsgemische, auch die aus der Literatur entnommenen, gehorchen einer Mischungsregel, wenn eine Konstante für jedes System empirisch ermittelt ist. An der Grenze geht die Mischungsregel in das Falkenhagensche Viscositätsgesetz über.

2. In dem reziproken Salzpaar $K_2SO_4 + HCl \rightleftarrows KHSO_4 + KCl$ wurde die Löslichkeit von K_2SO_4 in 1 norm. HCl- und von $KHSO_4$ in 1 norm. KCl-Lösung bei 20° C bestimmt. Im ersten Falle betrug sie 16·08 Gewichtsproz., im zweiten 28·16 Gewichtsproz. in 100 g Lösung.

3. Mit Hilfe der Neutralisationsreaktion ($HCl + NaOH$) wird die spezifische Viscosität der Ionen für 0·1 norm. Lösungen berechnet. Sie ergab für $OH^- = 0·0155$, $H^+ = 0·0047$, $F^- = 0·0162$, $Cl^- = 0·0019$, $Br^- = -0·0020$, $J^- = -0·0061$, $SO_4^{2-} = 0·0135$, $Li^+ = 0·0087$, $Na^+ = 0·0060$, $K^+ = -0·0030$, $Rb^+ = -0·0056$, $Cs^+ = -0·0075$, Ekacaesium$^+ = -0·0100$, $NH_4^+ = -0·0020$, $Al^{3+} = 0·0241$.

4. Ferner wird nach demselben Verfahren die Änderung der Hydrolyse durch ein Neutralsalz an einem Beispiel ($AlCl_3 + KCl$) ermittelt. Sie betrug für 0·07 norm. $AlCl_3$ bei Gegenwart von 0·1 norm. KCl 11%, für 1·0 norm. $AlCl_3$ bei Anwesenheit von 1·0 norm. KCl 5%.

1. Die Mischungsregel.

Es sollte experimentell geprüft werden, ob eine Funktion besteht zwischen der Viscosität eines Gemisches von zwei wässerigen Elektrolytlösungen und der Viscosität deren Komponenten. Es handelt sich also um Messungen an ternären Systemen, über die trotz des ungeheuren Zahlenmaterials für binäre Systeme nur sehr wenige Werte vorliegen[1]). In den meisten Fällen, in denen eine Mischungsregel gesucht

---

[1]) Kendall, J. und Monroe, K. P., J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 1787. Bingham, E. C. und Stone, S. B., J. physic. Chem. **27** (1923) 701. Yajnik und Uberoy, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 802. Grunert, H., Z. anorg. allg. Chem. **145** (1925) 394 und **151** (1926) 309. Malquori, Gazz. chim. Ital. **59** (1929) 355. Banchetti, A., Gazz. chim. Ital. **64** (1934) 229.

wurde, ist so verfahren worden, dass die Konzentration der einen Komponente durch die Lösung der anderen Komponente erniedrigt wurde[1]. Ich bin dagegen so vorgegangen, dass die Konzentration der Mischung stets gleich der Summe der Konzentrationen der Komponenten gehalten wurde, weil auf diese Weise die Wahrscheinlichkeit grösser war, eine Mischungsregel zu finden, während sich das erste Verfahren besser dazu eignet, aus Unstetigkeitsstellen der Zähigkeitsisotherme der Mischungslösung auf diskrete Verbindungen der Komponenten zu schliessen.

Es wurde die kinematische Viscosität ν der einfachen Lösungen[2] und der Mischungen folgender Systeme (mit Ausnahme des letzten Systems) bei 20° C gemessen, wobei, wie oben erwähnt, die Konzentration der Komponenten in der Mischung unverändert blieb; und zwar wurde bei zwei verschiedenen Konzentrationen gemessen, nämlich 0·1 norm. und 1·0 norm.

1. $NaCl$, HCl, $NaCl + HCl$.
2. HCl, $NaOH$, $HCl + NaOH$.
3. $NaCl$, $NaOH$, $NaCl + NaOH$.
4. KCl, $NaCl$, $KCl + NaCl$.
5. KCl, HCl, $KCl + HCl$.
6. K_2SO_4, HCl, $K_2SO_4 + HCl$.
7. $KHSO_4$, KCl, $KHSO_4 + KCl$.
8. $AlCl_3$, KCl, $AlCl_3 + KCl$.
9. $ZnSO_4$, K_2SO_4, $ZnSO_4 + K_2SO_4$[3].

Zur Messung der Zähigkeiten diente ein Ostwald-Ubbelohdesches Relativviscosimeter (Eichwert $k = 0·01$)[4] in einem Thermostaten (10 Liter), der mechanisch gerührt wurde. Während der Messungen wurde die Rührung ausgesetzt. Die Kapillare wurde mit Hilfe zweier Lote senkrecht eingestellt. Die Strichmarken des Viscosimeters wurden durch Lupen beobachtet. Die Temperatur wurde mit einem Calorimeterthermometer gemessen. Sie betrug $20·000° \pm 0·005°$ C. Zur Messung der Durchlaufszeit diente eine Doppelzeigerstoppuhr mit durchlaufendem Werk; sie konnte auf 0·01 Sekunden abgelesen

[1] Meistens wurde die Mischungsregel von Kendall und Monroe (loc. cit.) angewandt. [2] Diese mussten wegen der widersprechenden Literaturangaben neu bestimmt werden. [3] Dieses System ist der Arbeit von Banchetti (loc. cit.) entnommen. Einige Werte daraus sind interpoliert. [4] Wegen der Einzelheiten dieses Viscosimeters, wie Messprinzip des „hängenden Niveau“ und Dimensionierung der Kapillaren auf Grund der Hagenbach-Couetteschen Korrektur, muss auf die einschlägige Literatur verwiesen werden (z. B. Druckschrift Nr. 18810 der Int. Petroleum-Kommission, Ubbelohde, L., „Das einfachste und genaueste Viscosimeter und andere Apparate mit hängendem Niveau“, Karlsruhe [Baden] 1933).

werden. Thermometer und Stoppuhr[1]) waren von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht. Das Viscosimeter wurde im Institut von Prof. UBBELOHDE geprüft[2]). Über die Kapillarkonstante muss noch etwas bemerkt werden. An Hand des Wasserwertes, der anfangs $\nu = 1\cdot0066$ cSt betrug, wurde festgestellt, dass im Verlauf dieser Arbeit die Kapillare ($r = 0\cdot03177$ cm) sich merklich erweitert hatte, vermutlich als Folge zu intensiver Reinigung, denn der Sollwert der Durchlaufszeit für Wasser bei 20° von 103·37 Sekunden hatte um 0·3 Sekunden abgenommen[3]). Deshalb wurde aus ν_{H_2O} ein Eichwert $k = 0\cdot0116$ und ein scheinbarer Radius ($r = 0\cdot0330$ cm) berechnet, der mit dem durch Kalibrierung mittels Quecksilbers ermittelten Radius in befriedigender Übereinstimmung ist. Dadurch ist die für das verwendete Viscosimeter vorgeschriebene HAGENBACH-COUETTEsche Korrektur $\vartheta = 280\cdot775/t$ geändert worden in $\vartheta' = 240\cdot8/t$, wenn t die Durchlaufszeit in Sekunden bedeutet. Die mit Hilfe von ϑ' ermittelten Kontrollwerte einiger Lösungen schliessen sich in befriedigender Weise an die früher gemessenen Werte an.

Für die Dichtemessung einer jeden Lösung dienten zwei Pyknometer von 10 und 25 cm³ Inhalt. Die Dichten für die Salzlösungen stimmen sehr gut mit den zuverlässigen Literaturwerten[4]) überein.

Die Salze waren von höchstem Reinheitsgrad des Handels. Ihr Wassergehalt sowie der Gehalt der Lösungen wurde analytisch kontrolliert. Für die Säuren und Basen wurden die in unserem Institut gebrauchten Normallösungen verwendet.

Die Mischungsregel, die zunächst mitgeteilt werden soll, ist im Anschluss an das Viscositätsgesetz von FALKENHAGEN und DOLE[5]) empirisch ermittelt worden. Sie lautet

$$\eta_M = \sqrt{\eta_1 \cdot \eta_2}\,(1 + A' \sqrt{\gamma_1 \cdot \gamma_2}). \tag{1}$$

Hierbei bedeuten η_M die dynamische Viscosität einer Mischung zweier Elektrolyte in Wasser mit den Einzelviscositäten der Kom-

[1]) Es hat sich gezeigt, dass der genaue Gang einer Stoppuhr nur 3 Monate nach einer neuen Ölung gewährleistet ist. [2]) Herrn Dr. TIEDEMANN danke ich auch an dieser Stelle für seine freundlichen Bemühungen. [3]) Die Ablesefehler betrugen hier und bei den übrigen Messungen $\pm 0\cdot03$ bis 0·04 Sekunden. [4]) Mit den im KOHLRAUSCH (Lehrb. d. prakt. Physik, 15. Aufl., S. 784) angegebenen Werten differieren sie um 2 bis 4 Einheiten in der 5. Dezimale. [5]) Vgl. z. B. die Monographie von H. FALKENHAGEN, Elektrolyte, Leipzig 1932, S. 245ff. Das Grenzgesetz der Viscosität starker Elektrolyte lautet $\eta_\gamma = \eta_0(1 + \sqrt{\gamma})$, wobei γ die Konzentration in Mol/Liter bedeutet.

Tabelle 1.

System-Nr.		ν_γ		d	η_γ
		0·1 normal			
1a	*NaCl*	1·0101 ± 0·5 ‰ cSt	10 B	1·00233 ± 0·06 ‰	1·0124 ± 0·56 ‰ cP
	HCl	1·0111 ± 0·7 ‰ cSt	9 B	0·99997 ± 0·02 ‰	1·0111 ± 0·64 ‰ cP
	NaCl + *HCl*	1·0148 ± 0·8 ‰ cSt	10 B	1·00421 ± 0·04 ‰	1·0191 ± 0·84 ‰ cP
		1·0 normal			
1b	*NaCl*	1·0527 ± 0·6 ‰ cSt	10 B	1·03860 ± 0·02 ‰	1·0933 ± 0·62 ‰ cP
	HCl	1·0444 ± 0·8 ‰ cSt	9 B	1·01582 ± 0·01 ‰	1·0609 ± 0·81 ‰ cP
	NaCl + *HCl*	1·0982 ± 0·8 ‰ cSt	7 B	1·05495 ± 0·03 ‰	1·1585 ± 0·83 ‰ cP
		0·1 normal			
2a	*HCl*	1·0111 ± 0·7 ‰ cSt	8 B	0·99997 ± 0·02 ‰	1·0111 ± 0·72 ‰ cP
	NaOH	1·0232 ± 0·6 ‰ cSt	10 B	1·00284 ± 0·08 ‰	1·0261 ± 0·68 ‰ cP
	HCl + *NaOH* (*NaCl*)	1·0101 ± 0·5 ‰ cSt	10 B	1·00233 ± 0·06 ‰	1·0124 ± 0·56 ‰ cP
		1·0 normal			
2b	*HCl*	1·0444 ± 0·8 ‰ cSt	10 B	1·01582 ± 0·01 ‰	1·0609 ± 0·81 ‰ cP
	NaOH	1·1915 ± 0·6 ‰ cSt	10 B	1·04141 ± 0·01 ‰	1·2408 ± 0·61 ‰ cP
	HCl + *NaOH* (*NaCl*)	1·0527 ± 0·6 ‰ cSt	10 B	1·03860 ± 0·02 ‰	1·0933 ± 0·62 ‰ cP
		0·1 normal			
3a	*NaCl*	1·0101 ± 0·5 ‰ cSt	10 B	1·00233 ± 0·06 ‰	1·0124 ± 0·56 ‰ cP
	NaOH	1·0232 ± 0·6 ‰ cSt	10 B	1·00284 ± 0·08 ‰	1·0261 ± 0·68 ‰ cP
	NaCl + *NaOH*	1·0256 ± 0·9 ‰ cSt	7 B	1·00690 ± 0·001 ‰	1·0327 ± 0·90 ‰ cP
		1·0 normal			
3b	*NaCl*	1·0527 ± 0·6 ‰ cSt	10 B	1·03860 ± 0·02 ‰	1·0933 ± 0·62 ‰ cP
	NaOH[1]	1·1809 ± 0·6 ‰ cSt	7 B	1·04070 ± 0·02 ‰	1·2290 ± 0·62 ‰ cP
	NaCl + *NaOH*	1·2661 ± 0·7 ‰ cSt	7 B	1·07815 ± 0·08 ‰	1·3651 ± 0·78 ‰ cP
		0·1 normal			
4a	*KCl*	1·0005 ± 0·5 ‰ cSt	10 B	1·00296 ± 0·01 ‰	1·0035 ± 0·51 ‰ cP
	NaCl	1·0101 ± 0·5 ‰ cSt	9 B	1·00233 ± 0·06 ‰	1·0124 ± 0·56 ‰ cP
	KCl + *NaCl*	1·0030 ± 0·1 ‰ cSt	10 B	1·00988 ± 0·03 ‰	1·0129 ± 0·13 ‰ cP
		1·0 normal			
4b	*KCl*	0·9488 ± 0·6 ‰ cSt	8 B	1·04434 ± 0·002 ‰	0·9909 ± 0·60 ‰ cP
	NaCl	1·0527 ± 0·6 ‰ cSt	10 B	1·03860 ± 0·02 ‰	1·0933 ± 0·62 ‰ cP
	KCl + *NaCl*	1·0119 ± 0·8 ‰ cSt	10 B	1·08288 ± 0·005 ‰	1·0958 ± 0·81 ‰ cP
		0·1 normal			
5a	*KCl*	1·0005 ± 0·5 ‰ cSt	10 B	1·00296 ± 0·01 ‰	1·0035 ± 0·51 ‰ cP
	HCl	1·0111 ± 0·7 ‰ cSt	9 B	0·99997 ± 0·02 ‰	1·0111 ± 0·72 ‰ cP
	KCl + *HCl*	1·0041 ± 0·8 ‰ cSt	8 B	1·00467 ± 0·005 ‰	1·0088 ± 0·81 ‰ cP

[1]) In diesem System ist die Natronlauge 0·983 norm.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

System-Nr.		ν_γ		d	η_γ
			1·0 normal		
5b	KCl	0·9488 ± 0·5 ‰ cSt	8 B	1·04434 ± 0·002 ‰	0·9909 ± 0·50 ‰ cP
	HCl	1·0444 ± 0·8 ‰ cSt	9 B	1·01582 ± 0·01 ‰	1·0609 ± 0·81 ‰ cP
	$KCl + HCl$ . . .	0·9934 ± 0·6 ‰ cSt	7 B	1·06083 ± 0·015 ‰	1·0538 ± 0·62 ‰ cP
			0·1 normal		
6a	K_2SO_4	1·0108 ± 0·8 ‰ cSt	10 B	1·00528 ± 0·03 ‰	1·0161 ± 0·83 ‰ cP
	HCl	1·0111 ± 0·7 ‰ cSt	9 B	0·99997 ± 0·02 ‰	1·0111 ± 0·72 ‰ cP
	$K_2SO_4 + HCl$ . .	1·0077 ± 0·8 ‰ cSt	10 B	1·00648 ± 0·02 ‰	1·0143 ± 0·82 ‰ cP
			1·0 normal		
6b	K_2SO_4	1·0426 ± 0·6 ‰ cSt	9 B	1·06545 ± 0·003 ‰	1·1109 ± 0·60 ‰ cP
	HCl	1·0444 ± 0·8 ‰ cSt	9 B	1·01582 ± 0·01 ‰	1·0609 ± 0·81 ‰ cP
	$K_2SO_4 + HCl$ . .	1·0211 ± 0·6 ‰ cSt	9 B	1·07456 ± 0·05 ‰	1·0973 ± 0·65 ‰ cP
			0·1 normal		
7a	$KHSO_4$	1·0129 ± 0·6 ‰ cSt	10 B	1·00331 ± 0·06 ‰	1·0162 ± 0·66 ‰ cP
	KCl	1·0005 ± 0·5 ‰ cSt	10 B	1·00296 ± 0·01 ‰	1·0035 ± 0·56 ‰ cP
	$KHSO_4 + KCl$.	1·0056 ± 0·6 ‰ cSt	10 B	1·00799 ± 0·02 ‰	1·0136 ± 0·62 ‰ cP
			1·0 normal		
7b	$KHSO_4$	1·0382 ± 0·6 ‰ cSt	10 B	1·04516 ± 0·01 ‰	1·0851 ± 0·61 ‰ cP
	KCl	0·9488 ± 0·6 ‰ cSt	8 B	1·04434 ± 0·002 ‰	0·9909 ± 0·60 ‰ cP
	$KHSO_4 + KCl$.	0·9956 ± 1·2 ‰ cSt	7 B	1·08933 ± 0·005 ‰	1·0840 ± 1·21 ‰ cP
			0·1 normal		
8a	$AlCl_3$ [1]	1·0323 ± 0·6 ‰ cSt	10 B	1·00206 ± 0·06 ‰	1·0344 ± 0·66 ‰ cP
	KCl	1·0005 ± 0·5 ‰ cSt	10 B	1·00296 ± 0·01 ‰	1·0035 ± 0·51 ‰ cP
	$AlCl_3 + KCl$ [1] .	1·0231 ± 0·4 ‰ cSt	10 B	1·00670 ± 0·06 ‰	1·0299 ± 0·46 ‰ cP
			1·0 normal		
8b	$AlCl_3$ [2]	1·2639 ± 0·5 ‰ cSt	8 B	1·03659 ± 0·035 ‰	1·3102 ± 0·54 ‰ cP
	KCl	0·9488 ± 0·5 ‰ cSt	8 B	1·04434 ± 0·002 ‰	0·9909 ± 0·50 ‰ cP
	$AlCl_3 + KCl$ [2] .	1·1859 ± 0·6 ‰ cSt	8 B	1·08086 ± 0·002 ‰	1·2818 ± 0·60 ‰ cP
			25° C		
			0·5 normal [3]		
9a	K_2SO_4	—		—	0·9440 cP interpol.
	$ZnSO_4$	—		—	1·0537 cP [4]
	$K_2SO_4 + ZnSO_4$	—		—	1·0968 cP
			0·1 normal [3]		
9b	K_2SO_4	—		—	0·9046 cP interpol.
	$ZnSO_4$	—		—	0·9237 cP interpol.
	$K_2SO_4 + ZnSO_4$	—		—	0·9336 cP

[1]) In diesem System ist $AlCl_3$ 0·069 norm. [2]) In diesem System ist $AlCl_3$ 0·945 norm. [3]) Dieses System ist von A. Banchetti (loc. cit.) untersucht. [4]) Mittelwert aus $^5/_8$ η_γ von 0·2 norm. $ZnSO_4$ und $^3/_8$ η_γ von 1·0 norm. $ZnSO_4$.

ponenten η_1 und η_2, A' eine dem Gemisch bei einer bestimmten Temperatur spezifische Konstante, γ_1 und γ_2 die Konzentrationen der Komponenten in Val/Liter. Voraussetzung ist, dass die Gesamtkonzentration der Mischung gleich der Summe der Konzentrationen der Komponenten ist.

In der Tabelle 1 sind die Messungen der Viscosität und der Dichte zusammengestellt. In der ersten Spalte stehen die Systemnummern, in der zweiten die Mittelwerte der gemessenen kinematischen Viscositäten ν_γ mit dem mittleren Fehler des Mittelwertes und der Zahl der Bestimmungen[1]). Die dritte Spalte enthält die Mittelwerte der Dichten d bei 20·000 ± 0·005° C, bezogen auf Wasser von 4° C, und in der vierten Spalte stehen die dynamischen Viscositäten η_γ[2]) mit Angabe des mittleren Fehlers des Mittelwertes.

Die für jedes System individuelle Konstante A' wurde mit Hilfe von η_M der höheren Konzentrationsstufe nach (1) berechnet und zur Ermittelung von η_M für die niedrige Konzentrationsstufe nach (1) verwendet. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse enthalten.

Tabelle 2.

	System	A' berechnet aus η_M der höheren Konz.	η_M gemessen bei höherer Konz.	η_M für niedere Konz. berechnet	η_M für niedere Konz. gemessen	Diff. Δ in ‰
1	$NaCl + HCl$[3]) . .	0·0757	1·1585	1·0195	1·0191	0·4
2	$HCl + NaOH$ . .	− 0·0470	1·0933	1·0136	1·0124	1·2
3	$NaCl + NaOH$ . .	0·1791	1·3651	1·0381	1·0327	5·4
4	$KCl + NaCl$ . .	0·0527	1·0958	1·0133	1·0129	0·4
5	$KCl + HCl$ . . .	0·0279	1·0538	1·0101	1·0088	1·3
6	$K_2SO_4 + HCl$ . . .	0·0108	1·0973	1·0147	1·0143	0·4
7	$KHSO_4 + KCl$ . . .	0·0445	1·0840	1·0143	1·0136	0·7
8	$AlCl_3 + KCl$ . . .	0·1249	1·2818	1·0315	1·0299	1·6
9	$ZnSO_4 + K_2SO_4$[4]) .	0·1996	1·0968	0·9324	0·9336	1·3

[1]) Es bedeutet z. B. 10 B zehn Bestimmungen. [2]) $\eta_\gamma = \nu_\gamma \cdot d$. [3]) Aus den Messungen von GRUNERT (loc. cit.) und von mir lässt sich für das System berechnen: 1·75 mol. $NaCl$ + 1·05 mol. HCl (aus meinen Messungen extrapoliert $\eta_{1.05}^{HCl} = 1·0633$ cP). GRUNERT fand für die Mischung $\eta_M^{\text{gef}} = 1·2469$, nach der Mischungsregel ergibt sich $\eta_M^{\text{ber}} = 1·2286$. Diese Differenz von 15‰ zeigt, dass die obere Gültigkeitsgrenze der Mischungsregel bei etwa 1 norm. Lösungen liegt. [4]) Dieses System ist von BANCHETTI (loc. cit.) bei 25° C gemessen.

Ein Vergleich der berechneten und gefundenen η_M-Werte zeigt, dass die Werte in befriedigender Übereinstimmung stehen. Bemerkenswert ist, dass die Gleichung (1) auch dann gilt, wenn die Komponenten chemisch miteinander reagieren; A' wird dann negativ (System 2 der Tabelle 2). Theoretisch lässt sich über A' nichts aussagen. Es sei nur darauf hingewiesen, dass für starke Verdünnungen ($\eta_1 = \eta_2 = \eta_0$, $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$, $\sqrt{\gamma^2} = 1.41 \sqrt{\gamma}$) die Mischungsregel als Grenzregel folgende Form annimmt

$$\eta_M = \eta_0 (1 + A' \cdot 1.4 \sqrt{\gamma}). \qquad (2)$$

Die FALKENHAGENsche Konstante A ist mit A' in der Grenze durch die Beziehung verknüpft

$$A = 1.4 A'. \qquad (2a)$$

Zur Prüfung der Beziehung (2a) reichten die verfügbaren Hilfsmittel leider nicht aus.

2. Bemerkungen zu den Systemen 6 und 7 der Tabelle 1.

Die Systeme 1 bis 7 sind in Gruppen angeordnet, welche den reziproken Salzpaaren[1]) entsprechen. In den Systemen 6 und 7 ist ein reziprokes Salzpaar vollständig wiedergegeben. Aus Tabelle 1 ersieht man, dass die Viscositäten der verdünnten gemischten Lösungen einander fast gleich sind ($\eta_M^{6a} = 1.0143$ und $\eta_M^{7a} = 1.0136$ cP); die η_M der konzentrierten Lösungen differieren dagegen um 1 % ($\eta_M^{6b} = 1.0973$ und $\eta_M^{7b} = 1.0840$ cP). Betrachtet man alle in diesem reziproken Salzpaar möglichen Lösungen, so stellen die Systeme 6 und 7 zwei aus einer Lösungsfläche willkürlich gewählte Punkte dar, für die unter Voraussetzung vollständiger Dissoziation nur dann der gleiche A'-Wert gelten sollte, wenn die Ionenkonzentrationen der gemischten Lösungen beider Systeme einander gleich sind[2]).

In den Systemen 6 und 7 sind jedoch die Ionenkonzentrationen der Mischlösungen verschieden, wie folgende Aufstellung in Normalitäten zeigt:

System 6: $(K_2SO_4/2) + HCl = K^+ + H^+ + Cl^- + (SO_4^{2-}/2)$,

System 7: $(KHSO_4/2) + KCl = (^3/_2)K^+ + (^1/_2)H^+ + Cl^- + (SO_4^{2-}/2)$.

In der Tat unterscheiden sich auch die A'-Werte der beiden Systeme um den Faktor 4 (vgl. Tabelle 2).

---

[1]) System 1 bis 3: $NaCl + NaOH + HCl \rightleftarrows HCl + HOH + NaCl$. System 6 bis 7: $K_2SO_4 + HCl \rightleftarrows KHSO_4 + KCl$. [2]) Vgl. GRUNERT, loc. cit.

Einen gewissen Anhaltspunkt in dieser Frage geben auch die Löslichkeitsverhältnisse. Es wurden daher die Löslichkeiten von K_2SO_4 in 1·0 norm. HCl- und von $KHSO_4$ in 1·0 norm. KCl-Lösung bei 20·0 ± 0·1° C nach der in unserem Laboratorium üblichen Methode[1]) bestimmt. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 3. Löslichkeit bei 20·0 ± 0·1° C von

K_2SO_4 in 1 norm. HCl-Lösung	16·08 Gewichtsproz. ± 0·02 %	bezogen auf 100 g Lösung
$KHSO_4$ in 1 norm. KCl-Lösung	28·16 Gewichtsproz. ± 0·05 %	

Der KCl-Gehalt der 1 norm. KCl-Lösung betrug 8·33 Gewichtsproz. in 100 g Wasser; er fiel bei Zugabe von $KHSO_4$ bis zur Sättigung auf 7·78 Gewichtsproz., bezogen auf Wasser.

Wie man sieht, sind die Löslichkeiten voneinander erheblich verschieden.

3. Die spezifische Ionenviscosität.

a) Einleitung.

Unter allen Mischungen wässeriger Elektrolytlösungen ist eine Mischung dadurch ausgezeichnet, dass die Zahl der Ionengattungen die gleiche ist wie in den Komponenten; das ist die Mischung einer Base mit einer Säure im äquivalenten Verhältnis, denn durch die Neutralisation fallen zwei Ionengattungen aus dem System heraus. Deshalb ergeben die ermittelten Viscositäten der $NaOH$-, HCl- und $NaCl$-Lösung die Möglichkeit, in erster Näherung eine Aussage zu machen über die Grösse der spezifischen Viscosität der Ionen[2]) H^+ und OH^- und damit auch der übrigen Ionen. Allerdings treten hierbei verschiedene wesentliche Schwierigkeiten auf, für die wir einige Voraussetzungen machen müssen:

1. Die Viscosität einer Lösung setzt sich angenähert additiv aus der Viscosität des Lösungsmittels und der des gelösten Stoffes zusammen. Wir können diese Voraussetzung durch das Viscositätsgesetz von Falkenhagen und Dole[3]) mindestens plausibel machen.

2. Es kann noch nicht unterschieden werden zwischen der Viscosität freier und der assoziierter Ionen. Da aber die Zähigkeit eines Teilchens vorwiegend eine Volumenfunktion ist, kann man in erster

[1]) Einzelheiten über die Technik der Löslichkeitsbestimmungen sollen hier nicht angegeben werden. Näheres ist in der Monographie von J. D'Ans, (Über die Lösungsgleichgewichte der Salze ozeanischer Salzablagerungen, Berlin 1933, S. 7 bis 11) nachzulesen. [2]) Die Symbole werden mit einem Punkt versehen, $\dot{\nu}$ bzw. $\dot{\eta}$. [3]) $\eta_\gamma = \eta_0 + \eta_0 \cdot k$, $k = A\sqrt{\gamma}$; es wird also die Viscosität der Lösung als Summe aufgefasst.

Näherung annehmen, dass die Viscosität assoziierter Ionen gleich der Summe der Viscositäten der freien Ionen ist. Damit wird man auch der anderen Schwierigkeit, nämlich der Unkenntnis der wahren Assoziationsgrade in dem für uns wichtigen Konzentrationsbereich, vorläufig mit einer plausiblen Annahme begegnet sein.

Da wir die ionalen Viscositäten empirisch zu ermitteln suchen und den Einfluss der Assoziation, der Hydratation und des Binnendruckes nicht eliminieren, sind diese Grössen implizite in den ionalen Viscositäten enthalten. Deshalb gelten die ermittelten spezifischen Ionenviscositäten auch nur für den Konzentrationsbereich, aus dem sie abgeleitet wurden. Es braucht nicht erst darauf hingewiesen zu werden, dass bei der groben Rechnungsweise nur Näherungswerte ermittelt werden können.

b) Berechnung der spezifischen Ionenviscositäten in 0·1 norm. Lösung.

Aus dem System 2a der Tabelle 1 entnehmen wir die Werte:

$$\nu_\gamma^{NaOH} = 1{\cdot}0232 \text{ cSt},$$
$$\nu_\gamma^{NaCl} = 1{\cdot}0101 \text{ cSt},$$
$$\nu_\gamma^{HCl} = 1{\cdot}0111 \text{ cSt}.$$

Zur Eliminierung des Lösungsmittels berechnen wir nach dem Vorgang STAUDINGERS[1]) die kinematischen spezifischen Viscositäten ν_{sp}[2]) der gelösten Körper, die wir nach Voraussetzung (2) (siehe oben) als additiv aus den spezifischen Ionenviscositäten zusammengesetzt betrachten. Wir erhalten

$$\nu_{sp}^{NaOH} = \dot{\nu}_{sp}^{Na^+} + \dot{\nu}_{sp}^{OH^-} = 0{\cdot}0170, \quad (3a)$$
$$\nu_{sp}^{NaCl} = \dot{\nu}_{sp}^{Na^+} + \dot{\nu}_{sp}^{Cl^-} = 0{\cdot}0040, \quad (3b)$$
$$\nu_{sp}^{HCl} = \dot{\nu}_{sp}^{H^+} + \dot{\nu}_{sp}^{Cl^-} = 0{\cdot}0050. \quad (3c)$$

Das in (3b) aus den Ionen $(OH^- + H^+)$ gebildete Wasser kann vernachlässigt werden. Eine einfache Umformung der Gleichungen (3a) bis (3c) $(\nu_{sp}^{NaOH} - \nu_{sp}^{NaCl} + \nu_{sp}^{HCl})$ ergibt

$$\dot{\nu}_{sp}^{OH^-} + \dot{\nu}_{sp}^{H^+} = 0{\cdot}0180,$$

was wir auch in der Form schreiben können

$$\dot{\nu}_{sp}^{(OH^- + H^+)} = 0{\cdot}0180.$$

---

[1]) Vgl. z. B. STAUDINGER, H. und HEUER, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 225. [2]) Allgemein gilt: $\nu_{sp} = (\nu_\gamma - \nu_0)/\nu_0 = \nu_r - 1$ in Analogie zu dem von STAUDINGER (loc. cit.) eingeführten Begriff der dynamischen spezifischen Viscosität $\eta_{sp} = \eta_r - 1$.

Dann ist $\dot{\nu}_r^{(OH^- + H^+)} = 1{\cdot}0180$

und $\dot{\nu}_\gamma^{(OH^- + H^+)} = 1{\cdot}0242$ cSt.[1])

Wir hätten in diesem Falle auch auf die Weise zu demselben Ergebnis kommen können, dass wir die Summe gebildet hätten

$$\nu_\gamma^{NaOH} - \nu_\gamma^{NaCl} + \nu_\gamma^{HCl} = 1{\cdot}0242 \text{ cSt}.$$

Aber diese Herleitung gilt nur bei kleinen Konzentrationen.

Die Summe der spezifischen Ionenviscositäten $\dot{\nu}_{sp}^{(OH^- + H^+)}$ muss nun in einem den Ionenzähigkeiten angemessenen Verhältnis aufgeteilt werden. Den Schlüssel liefert uns folgende Überlegung: Die ν_γ-Werte der 0·1 norm. *NaOH*- und 0·1 norm. *NaCl*-Lösung unterscheiden sich im wesentlichen durch die Wirkungen der Anionen. Entsprechend unterscheiden sich die ν_γ-Werte der 0·1 norm. *NaCl*- und 0·1 norm. *HCl*-Lösung durch die Wirkungen der Kationen. Berücksichtigt man noch, dass ν_γ^{NaCl} von angenähert gleicher Grösse ist wie ν_γ^{HCl}, wobei auch hier die Anionen als gleich wirksam betrachtet werden können, so macht man keinen grossen Fehler, wenn man daraus schliesst, dass sich ν_γ^{NaOH} von ν_γ^{HCl} im wesentlichen durch die Wirkung des OH^-- bzw. des H^+-Ions unterscheidet. Folglich sind wir berechtigt, $\dot{\nu}_{sp}^{(OH^- + H^+)}$ in dem Verhältnis von $\nu_{sp}^{NaOH} : \nu_{sp}^{HCl} = \frac{17}{22} : \frac{5}{22}$ aufzuteilen. Wir erhalten

$$\dot{\nu}_{sp}^{OH^-} = 0{\cdot}0139 \quad \text{und} \quad \dot{\nu}_{sp}^{H^+} = 0{\cdot}0041.$$

Durch Differenzbildungen (z. B. $\nu_{sp}^{HCl} - \dot{\nu}_{sp}^{H^+}$) erhalten wir weitere kinematische spezifische Ionenviscositäten, die in Tabelle 4, Spalte 2, zusammengestellt sind. Wendet man das analoge Verfahren auf die dynamischen Viscositäten an, so erhält man die dynamischen spezifischen Ionenviscositäten, die in Tabelle 4, Spalte 3, stehen. Von der Mitteilung der auf gleiche Weise ermittelten ionalen Viscositäten in 1·0 norm. Lösung muss abgesehen werden, weil sich die Fehler der Vernachlässigungen erheblich bemerkbar machen.

Über die Brauchbarkeit der ermittelten Ionenviscositäten zur Berechnung der Zähigkeit neuer Lösungen unterrichtet Tabelle 5, in der einige berechnete und gemessene Viscositäten 0·1 norm. Lösungen miteinander verglichen sind. Es ist selbstverständlich in Tabelle 5 keine Verbindung enthalten, die zur Ermittlung einer Ionenviscosität der Tabelle 4 gedient hat. Wie man aus Tabelle 5 entnimmt, ist die

[1]) Wenn es gelingen würde, im Liter Wasser $^1/_{10}$ Val OH^-- und H^+-Ionen getrennt voneinander zu halten, so hätte diese hypothetische Lösung die relative Viscosität $\dot{\nu}_r = 1{\cdot}0180$, die kinematische Viscosität $\dot{\nu}_\gamma = 1{\cdot}0242$ cSt.

Tabelle 4. Empirische kinematische ($\dot{\nu}_{sp}$) und dynamische ($\dot{\eta}_{sp}$) spezifische Ionenviscositäten in 0·1 norm. Lösung bei 20° C.

(ν_{H_2O} = 1·0061 cSt; η_{H_2O} = 1·0045 cP.)

Ionen	$\dot{\nu}_{sp}$	$\dot{\eta}_{sp}$
OH^-	0·0139	0·0155
Cl^-	0·0009	0·0019
SO_4^{2-} [1]	0·0135	0·0135
F^- [2]	—	0·0162
Br^- [2]	—	−0·0020
J^- [3]	—	−0·0061
H^+	0·0041	0·0047
Na^+	0·0031	0·0060
K^+	−0·0065	−0·0030
Li^+ [4]	—	0·0087
Rb^+ [5]	—	−0·0056
Cs^+ [4]	—	−0·0075
NH_4^+ [5]	—	−0·0020
Ekacaesium$^+$ (siehe S. 140)	—	−0·0100
Al^{3+}	0·0233	0·0241

Tabelle 5. Vergleich einiger berechneter relativer Zähigkeiten mit den gemessenen relativen Zähigkeiten bei 20° C.

Lösung 0·1 norm.	Relative dynamische Zähigkeit η_r berechnet	gemessen
H_2SO_4	1·0229	1·017[6])
Na_2SO_4	1·0255	1·04?[7])
NH_4HSO_4	1·0162	1·0120[6])
Rb_2SO_4	1·0023	0·9849?[7])
$CsCl$	0·9944	0·9942[8])
NH_4Cl	0·9999	1·0018[9])

[1]) Gemittelt aus K_2SO_4 ($\dot{\nu}_{sp}^{SO_4^{2-}}$ = 0·0177; $\dot{\eta}_{sp}^{SO_4^{2-}}$ = 0·0172) und $KHSO_4$ ($\dot{\nu}_{sp}^{SO_4^{2-}}$ = 0·0092; $\dot{\eta}_{sp}^{SO_4^{2-}}$ = 0·0098); in diesem Falle machen sich die Fehler der Vernachlässigungen besonders stark bemerkbar. [2]) SCHNEIDER, K., Diss., Rostock 1910. Der Temperaturkoeffizient für η_r aus Messungen von GRÜNEISEN (loc. cit.) betrug $d\eta_r/dt = +0·1^0/_{00}$; η_r wächst mit steigender Temperatur. [3]) GRÜNEISEN, E., Wiss. Abh. Physik.-Techn. Reichsanstalt **4** (1905) 151, 237. [4]) TUUHA, E., Öfvers. Finsk. Vetensk. Soc. **57**, Nr. 18 (1914/15). [5]) Interpoliert nach SIMON, L. I., C. R. Acad. Sci. Paris **176** (1923) 437. [6]) GRUNERT, H., loc. cit. [7]) TUUHA, E., loc. cit. [8]) Der Temperaturkoeffizient für η_r^{CsCl} ergab sich nach K. SCHNEIDER (loc. cit.) zu $d\eta_r/dt = +0·2^0/_{00}$. [9]) SIMON, L. J., loc. cit.

Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten angesichts der zahlreichen Vernachlässigungen und der unsicheren älteren Literaturwerte als genügend zu bezeichnen.

Die in Tabelle 4 verzeichneten spezifischen Ionenviscositäten der Alkalimetalle sind in Fig. 1 als Funktion der Ordnungszahl graphisch dargestellt. Für Ekacaesium ergibt sich durch Extrapolation $\eta_{sp} = -0{\cdot}0100$. Zum Vergleich sind die Ionenradien der Alkalimetalle in Å mit eingetragen, die V. M. Goldschmidt[1]) aus Röntgenstrahlenuntersuchungen an Kristallen ermittelt hat. Bemerkenswert an dieser spiegelbildlichen Symmetrie von Ionenviscosität und Ionenradius ist

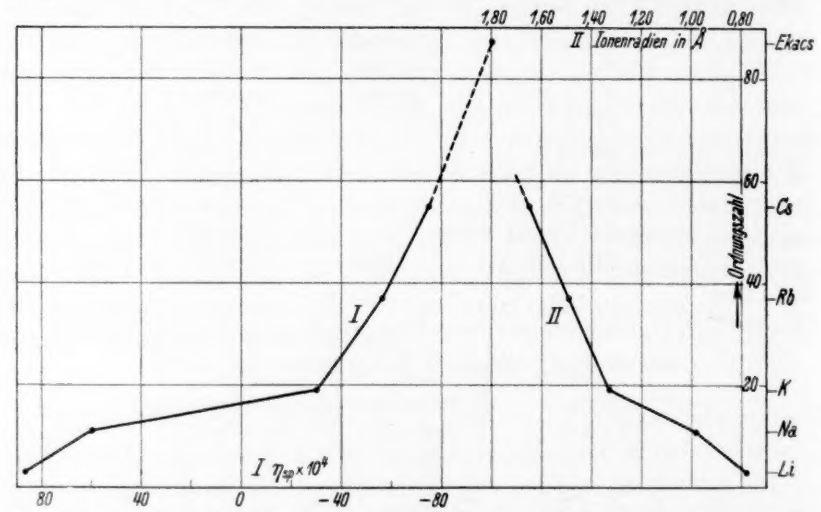


Fig. 1. Spezifische Ionenviscosität (I) der Alkalimetalle und deren Ionenradien im Gitter (II) in Å als Funktion der Ordnungszahl.

die Bestätigung der bekannten Tatsache, dass die Hydratation und damit die Viscosität der Ionen umgekehrt proportional ihrem Radius ist; dadurch erfahren die ermittelten Ionenviscositäten eine wesentliche Stütze. Auffallend ist, dass trotz der groben Rechnungsweise die Viscositätskurve auch die feineren Knicke in der Reihenfolge der Ionenradien wiederzugeben vermag. Da die spezifischen Viscositäten der Halogenionen sich in vollkommen analoger Weise zu ihren Radien verhalten, ist von einer graphischen Darstellung dieser Verhältnisse abgesehen worden.

[1]) Goldschmidt, V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII. Oslo 1926, S. 17.

4. Die Zurückdrängung der Hydrolyse von Aluminiumchlorid durch Kaliumchlorid in 0·1 normaler Lösung.

Wie in der Einleitung zur Berechnung der spezifischen Ionenviscositäten[1]) dargelegt wurde, stellen diese nicht die wahren spezifischen Ionenviscositäten dar, sondern sind „gefälscht" durch eine Reihe von sekundären Wirkungen, wie Hydratation, Assoziation und in diesem Falle auch durch die Hydrolyse. Wie nun mehrfach gezeigt wurde[2]), lässt sich die Hydrolyse durch Neutralsalze zurückdrängen. Betrachten wir den Zustand des $AlCl_3$ in 0·1 norm. Lösung als Normalzustand für die Hydrolyse, so können wir aus der Änderung der spezifischen dynamischen Viscosität des $AlCl_3$ durch das KCl in der Mischung auf die Änderung der Hydrolyse schliessen. Auch hier wieder wollen wir die Änderung des Assoziationsgrades, des Aktivitätskoeffizienten und andere Eigenschaften des $AlCl_3$ durch das KCl vernachlässigen. Ferner machen wir die Annahme, dass die Änderung der Viscosität proportional der Änderung der Hydrolyse verläuft.

Wir gehen aus von dem System 8a in Tabelle 1. Es waren die Zähigkeiten in rund 0·1 norm. Lösung gemessen worden:

$$\eta_\gamma^{AlCl_3} = 1{\cdot}0344 \text{ cP}, \tag{4a}$$

$$\eta_\gamma^{KCl} = 1{\cdot}0035 \text{ cP}, \tag{4b}$$

$$\eta_\gamma^{(AlCl_3+KCl)} = 1{\cdot}0299 \text{ cP}. \tag{4c}$$

Wir bilden, wie oben schon mehrmals beschrieben wurde, η_{sp} der drei Lösungen und erhalten für $\eta_{sp}^{AlCl_3}$ aus Gleichung (4a) $\eta_{sp}^{AlCl_3} = 0{\cdot}0298$, aus (4c) $\eta_{sp}^{AlCl_3} = 0{\cdot}0265$, d. h. um $0{\cdot}0298 - 0{\cdot}0265 = 0{\cdot}0033$ oder um rund 11 % ist die spezifische Ionenviscosität des $AlCl_3$ durch das KCl zurückgedrängt worden. Ausnahmsweise lassen sich diese Betrachtungen auch für die konzentrierteren Lösungen des Systems 8b der Tabelle 1 anwenden, da die hydrolytische Spaltung in ihrer Zähigkeitsbeeinflussung den übrigen in diesem Zusammenhang vernachlässigten Effekten schätzungsweise um eine Grössenordnung überlegen ist. Aus dem System 8b der Tabelle 1 entnehmen wir

$\eta_\gamma^{AlCl_3} = 1{\cdot}3102$ cP, woraus sich ergibt für $\eta_{sp}^{AlCl_3} = 0{\cdot}3043$,
$\eta_\gamma^{KCl} = 0{\cdot}9909$ cP, „ „ „ „ $\eta_{sp}^{KCl} = -0{\cdot}0135$,
$\eta_\gamma^{(AlCl_3+KCl)} = 1{\cdot}2818$ cP, „ „ „ „ $\eta_{sp}^{(AlCl_3+KCl)} - \eta_{sp}^{KCl} = 0{\cdot}2895$.

[1]) Siehe S. 136. [2]) Ley, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **30** (1897 II) 2192. Bruner, L., Z. physik. Chem. **32** (1900) 134. Kullgren, C., Z. physik. Chem. **85** (1913) 478.

Folglich hat die Zähigkeit der $AlCl_3$-Lösung durch den Zusatz von KCl um 0·3043 − 0·2895 = 0·0148 oder um rund 5% abgenommen. Damit ist die Hydrolyse des $AlCl_3$ um schätzungsweise den gleichen Betrag zurückgedrängt worden. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den aus der Inversion[1]) ermittelten Hydrolyseänderungen des $AlCl_3$ durch KCl. Damit ist qualitativ richtig und quantitativ der Grössenordnung nach die Wirkung des KCl auf die Hydrolyse des $AlCl_3$ durch Zähigkeitsmessungen bestätigt worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. O. F. Kaselitz, dem Direktor der Kali-Forschungs-Anstalt, für die Überlassung der Mittel des Instituts für diese Arbeit zu danken. Ebenfalls schulde ich Dank Herrn Dr. D'Ans, dem Leiter des Laboratoriums, für freundliche Diskussionen.

[1]) H. Ley (loc. cit.) fand bei einer Verdünnung der Aluminiumchloridlösung von $v = 256$ und einer Verdünnung der Kaliumchloridlösung von $v = 12·5$ eine Änderung der Hydrolyse des $AlCl_3$ durch das KCl von 5·7%.

Berlin, Kali-Forschungs-Anstalt.

Beiträge zur Methodik der quantitativen Spektralanalyse der Elemente.

Untersuchungen an $Sn + Pb$.

Von

Hans Schubert und **Kurt Cruse.**

(Aus dem Hygienischen Institut der Universität Rostock.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 1. 35.)

Es wird die Anwendung des rotierenden logarithmischen Sektors in der quantitativen Spektralanalyse diskutiert und ein Verfahren zur Feststellung der Platteneigenschaften abgeleitet.

Untersuchungen an 40 Standardlegierungen zwischen 0 und 100% *Pb* in *Sn* zeigen, dass eine Proportionalität zwischen der Intensität des emittierten Lichtes und der Zahl der vorhandenen Atome nicht besteht.

Es wird auf methodische und theoretische Fehlerquellen in der Spektralanalyse hingewiesen.

Der Anwendungsbereich des Zeissschen Spektrographen für Chemiker für die quantitative Spektralanalyse von Blei in Zinn wird nach unten erweitert.

Als hierfür notwendige Voraussetzung wird eine Methode zur Darstellung weitgehend bleifreien Zinns beschrieben.

Die Untersuchung von Legierungen aus zwei reinen Metallen stellt wohl den einfachsten Fall der quantitativen Spektralanalyse dar. Im Zusammenhang mit anderen Fragen wählten wir die Kombination $Sn + Pb$. Unsere Erfahrungen stützen sich auf 1500 Aufnahmen auf 140 Platten.

Das Prinzip unserer Methode war folgendes: Wir untersuchten Legierungen aus Zinn mit Blei als Zusatzmetall, die als kleine Scheiben im kondensierten Funken verzischt wurden. Die Anregungsbedingungen des Funkens konnten durch Änderung von Kapazität und Induktion variiert werden. Das Licht wurde ohne Abbildung spektrographisch zerlegt, die Intensitätsverhältnisse innerhalb des Spektrums wurden unter Zwischenschaltung eines rotierenden logarithmischen Sektors photographisch registriert. Mit dieser Anordnung untersuchten wir 40 Legierungen im Konzentrationsbereich von 0·00099 Gewichtsproz. Blei aufwärts bis zu reinem Blei. Aus den Spektrogrammen stellten wir Kurven auf, welche den Verlauf des Intensitätsanstieges

einzelner Wellenlängen in Abhängigkeit von der Konzentration charakterisieren. Die Aufstellung und Auswertung dieser Kurven lieferte einerseits aufschlussreiche theoretische Ergebnisse, andererseits stellen die erhaltenen Kurvenwerte unser Standardmaterial für die Durchführung von Bleianalysen dar.

Die Aufstellung solcher Kurven ist jedoch an eine Reihe von Voraussetzungen geknüpft, die auf den Eigentümlichkeiten des photographischen Schwärzungsvorganges beruhen.

Auf Grund der SCHWARZSCHILDschen Gleichung

$$S = f\,(J t^p) \tag{1}$$

kann man von einer gemessenen Schwärzung Rückschlüsse ziehen auf die Intensität des auffallenden Lichtes. Zur Schwärzungsmessung benutzten wir den rotierenden logarithmischen Sektor von Zeiss. Man erhält hierbei Schwärzungsabstufungen dadurch, dass eine bestimmte Intensität verschieden lange Zeit (t) einwirkt. In unserer Anordnung erscheinen die Spektrallinien infolgedessen auf der Platte als Linien verschiedener Länge l. Diese Längen werden stets von den Stellen gerade noch wahrnehmbarer, d. h. praktisch stets gleicher Schwärzung aus gemessen. An diesen Stellen gleicher Schwärzung ist dann

$$J t^p = \text{const}$$

d. h.

$$\log J + p \log t = \text{const}. \tag{2}$$

Photographiert man mit dem Sektor eine Aufnahmereihe mit veränderlicher Intensität J, so gilt für die Werte J_x und J_n die Längenbeziehung:

$$l_x - l_n = \operatorname{tg} \gamma_J \,(\log J_x - \log J_n).$$

Der Sektor bewirkt gleichzeitig eine t-Variation. Für diese gilt:

$$l_x - l_n = \operatorname{tg} \gamma_t \,(\log t_x - \log t_n).$$

Hieraus folgt:

$$\frac{\log t_x - \log t_n}{\log J_x - \log J_n} = \frac{\operatorname{tg} \gamma_J}{\operatorname{tg} \gamma_t}, \tag{3}$$

wobei tg γ_J die Steilheit einer registrierphotometrisch gemessenen „Intensitätskurve", tg γ_t die Steilheit der analogen „Zeitkurve" bedeutet. Aus Gleichung (2) folgt

$$\frac{\log t_x - \log t_n}{\log J_x - \log J_n} = -\frac{1}{p}. \tag{4}$$

Die Steilheit einer mit dem Sektor photometrierten Intensitätskurve (im folgenden „Sektor-J-Kurve") ist demnach

$$\frac{\operatorname{tg} \gamma_J}{\operatorname{tg} \gamma_t} = -\frac{1}{p}.$$

Für den Zeissschen Sektor (Verhältnis der Belichtungszeiten 1 : 100, Maximalschlitzlänge 5 mm) gilt:

$$0\cdot4\,(l_x-l_u)=\log t_x-\log t_u. \tag{5}$$

Eliminiert man $\log t_x-\log t_u$, so lautet die Gleichung für unseren Sektor

$$0\cdot4\,(l_u-l_x)=(\log J_x-\log J_u)/p. \tag{6}$$

Für entsprechende „Sektor-t-Kurven“ ergibt sich aus Gleichung (3) in einfachster analoger Ableitung eine Neigung von $\mathrm{tg}\,\gamma_t/\mathrm{tg}\,\gamma_t=1$. Die Neigung ist also gleich 45°. Sie ist also unabhängig von p, und somit unabhängig von Entwicklung und Plattenmaterial. Dies konnten wir auch experimentell an vier verschiedenen Plattensorten belegen. Während die Sektor-t-Kurven auch im Gebiet der Schwellenschwärzung geradlinig weiter verlaufen, zeigen die Sektor-J-Kurven in diesem Gebiet eine leichte Abflachung. Dies kommt daher, dass $\mathrm{tg}\,\gamma_J/\mathrm{tg}\,\gamma_t$ in diesem Gebiet sich dem Wert 1 nähert. Lediglich wegen schlechter visueller Messbarkeit sind sehr kleine Linienlängen zur Auswertung nicht geeignet. Aus dem gleichen Grunde entziehen sich alle Werte, welche der Maximallänge sehr nahe kommen oder sie erreichen, jeder weiteren Verwertung. Die Ausmessung der Länge erfolgte wie üblich mikroskopisch oder unter Projektion. Der Ablesefehler betrug: ±0·1 mm Linienlänge. Die Umlaufgeschwindigkeit des Sektors wurde stets so hoch gehalten, dass ein Einfluss des Intermittenzeffektes vermieden wurde. (Tourenzahl nach WEBER[1]) über 120 pro Minute.)

Unsere Messungen in den stark verschiedenen Konzentrationsbereichen zwangen uns zu teilweise sehr verschiedenen Aufnahmebedingungen (Abstand des Funkens vom Spalt $=r$, Belichtungszeit $=t$), um überall im Bereich mittlerer Linienlänge zu bleiben. Wir rechneten daher zur Aufstellung der Konzentrationskurven die ausgemessenen Linienlängen auf ein durch unsere häufigst angewandten Aufnahmebedingungen gegebenes Bezugssystem um (Index „n“ = „Norm“). Die unter abweichenden Bedingungen (Index „x“) erhaltenen Linienlängen wurden auf dieses System bezogen nach der Formel:

$$l_n=p\cdot l_x+2\cdot5\,(\log t_x-\log t_n+\log r_n^2-\log r_x^2). \tag{7}$$

Hierbei kann ein negatives Vorzeichen auftreten, das jedoch keine physikalische Bedeutung hat. Wir haben deshalb lediglich aus Schönheitsrücksichten in unseren Tabellen durchweg zu den „Norm“-

[1]) WEBER, A. E., Ann. Physik (4) **45** (1914) 801. Über die Anwendung des rotierenden logarithmischen Sektors zur photographischen Photometrie.

Längen den Betrag von 2·0 mm als Parameter addiert. In einem durch die Sektorgleichung (5) gegebenen Koordinatensystem stellen sich die mit diesem Verfahren errechneten Werte linearer Zeit- oder Intensitätsänderungen unabhängig von p als Gerade von 45° Neigung dar ($\mathrm{tg}\, \gamma_n = 1$). Bei Verwendung gleichen Plattenmaterials (wegen eventuell verschiedener Absolutempfindlichkeit) liefern solche Kurven Werte, die weitgehend untereinander und natürlich auch mit entsprechend gewonnenen Werten anderer Autoren vergleichbar sind.

Voraussetzung für eine solche Umrechnung ist die Kenntnis des SCHWARZSCHILDschen Exponenten p, den man nach Gleichung (4) aus Sektor-J-Kurven leicht ermitteln kann. Wir haben diese Kurven durch Abstandsänderung unserer Funkenstrecke vom Spalt aufgestellt und daraus p für den Wellenlängenbereich zwischen 4500 und 2100 Å bestimmt. Ähnliche Aufnahmen liessen wir durch die Firma Zeiss mit dem Registrierphotometer ausmessen und ermittelten den SCHWARZSCHILDschen Exponenten p auch aus diesen Werten. Die auf diese Weise erhaltenen Werte für p decken sich innerhalb der Fehlergrenze völlig mit den Ergebnissen nach unserem Verfahren. Bei letzterem besteht allerdings eine konstante Hinneigung zu etwa um 10% grösseren Werten. Wir konnten diese Erscheinung im wesentlichen darauf zurückführen, dass die Lichtquelle bei nahen Abständen nicht mehr genügend punktförmig wirkte. Immerhin wurde streng darauf geachtet, den Abstand des Funkens vom Spalt immer so gross zu halten, dass der von der Lichtquelle ausgehende Bildwinkel noch klein war gegen den Öffnungswinkel des Kollimatorobjektives.

Für unsere Aufnahmen verwandten wir die Agfa-Autolith-Platte als in Übereinstimmung mit den Angaben von Herrn Prof. F. WEIDERT, Berlin, am besten geeignet. Auf Grund der registrierphotometrischen und der subjektiven Auswertung können wir den SCHWARZSCHILDschen Exponenten im Bereich zwischen 3600 und 2600 Å $p = 0{\cdot}79$, zwischen 4000 und 3600 Å sowie unterhalb 2600 Å $p = 0{\cdot}94$ setzen und sind dabei sicher, auch in den Grenzgebieten nirgends einen Fehler von mehr als 10% des Wertes p_λ zu begehen. Diese Werte von p gelten für eine Entwicklung von 5 Minuten bei 18° C mit ätzalkalischem Hydrochinonentwickler. Der Wert der Autolith-Platte liegt in der grossen Steilheit unserer Sektor-J-Kurven innerhalb des wichtigen Spektralgebietes von 3600 bis 2600 Å und in ihrem feinen Korn. Dank der Liebenswürdigkeit der Agfa konnten wir unsere Versuche mit Platten einer einzigen Emulsionsnummer durchführen.

Der uns gestellte Aufgabenkomplex führte uns zu der Legierung $Sn + Pb$. Hierbei ist ein Vergleich unserer Untersuchungen mit der Literatur möglich (vgl. dazu Arbeiten von GERLACH[1]), BROWNSDON und v. SOMEREN[2]), SMITH[3]), SCHEIBE und NEUHÄUSER[4]) sowie SCHEIBE und LINSTRÖM[5])). Auch findet der quantitative Nachweis geringster Bleimengen vielseitige praktische Anwendung.

Zur Erzeugung des Funkens bedienen wir uns eines Klingelfuss-Induktors mit einem wassergekühlten Simon-Unterbrecher. Parallel zum Unterbrecher schalten wir einen 10000 cm Minosplattenverdichter. Wir lassen vor unseren Aufnahmen den Induktor mit etwa 5 Amp. bis zum thermischen Gleichgewicht im Primärkreis 30 Minuten „einlaufen". Bei Aufnahmen, bei denen uns besonders an Intensitätskonstanz liegt, schliessen wir eine etwa 10 Minuten dauernde Vorentladung des Sekundärkreises mit beliebigen Elektroden an.

Der Sekundärkreis besteht aus einem Schwingungskreis mit veränderlicher Kapazität und Induktion. Der Kondensator ist nach unseren Angaben gebaut, stetig veränderlich und von 1000 bis 10000 cm in 17 Stufen geeicht. Die Induktion besteht aus einer Spule von 100 Windungen, entsprechend etwa 435000 cm, an der fortlaufend 10 Windungen abgegriffen werden können.

Die Einstellung der Entladungen erfolgt nach GERLACHs Fixierungspaar Sn 3331 und Sn 3352 Å. Annähernde Längengleichheit wurde bei einer Kapazität von 9000 cm und der Induktion von etwa 175000 cm erreicht.

Die Elektroden befestigen wir mit kleinen Pinzetten an einem GRAMONTschen Funkenstativ. Das Stativ ist in den Strahlengang peinlichst einjustiert. Die Elektroden werden mit Hilfe einer Testplatte auf den Abstand 2·5 mm eingestellt. Dicht vor dem Spalt befindet sich der Schlitz des rotierenden Sektors, den ein federnd aufgehängter Elektromotor antreibt. Die Spaltbreite betrug stets 0·05 mm.

Trotz exaktester Kontrolle unserer Versuchsbedingungen erreichten wir reproduzierbare Intensitätskurven erst dann, als wir statt

[1]) GERLACH, W., Die chemische Spektralanalyse. L. Voss, Leipzig. Teil I, 1930. Teil II, 1933. [2]) BROWNSDON und VAN SOMEREN, E., Die Anwendung des Spektrographen zur Analyse nicht zur Eisengruppe gehörender Metalle und Legierungen (J. Inst. Metals **46** (1931) 97). [3]) SMITH, D., Spektrographische Untersuchungen von Bleilegierungen (J. Inst. Metals **46** (1931) 114). [4]) SCHEIBE, G. und NEUHÄUSER, A., Die Schnellbestimmung von Legierungsbestandteilen in Eisen durch quantitative Spektralanalyse (Z. angew. Ch. **41** (1928) 1218). [5]) SCHEIBE, G. und LINSTRÖM, Z. angew. Ch. **44** (1931) 150.

kleiner Kugelelektroden kleine Scheiben verwendeten. Die Elektroden stellen wir aus kleinen Kugeln her, indem wir dieselben zwischen Platten aus Messing, Glas oder Presszell bis auf die Dicke von 0·3 bis 0·5 mm zu runden Scheiben ausquetschen, die wir dann in der Mitte durchteilen. Da der Funke an den spitzen Ecken des Geradschnittes gelegentlich immer noch festbrannte, funken wir jetzt die Rundkanten der Elektroden ab. Auf diese Weise vermeiden wir die früheren unerfreulichen Verschiebungen der Intensitätsverhältnisse innerhalb der Spektren. Um ein Schmelzen dieser kleinen Scheibchen zu vermeiden, kühlen wir durch den Luftstrom eines kräftigen, direkt auf die Funkenstrecke gerichteten Ventilators aus etwa 50 cm Entfernung. Diese Versuchsanordnung erwies sich als hinreichend konstant, so dass wir einwandfrei reproduzierbare *J*- und *t*-Kurven aufstellen konnten.

Soweit es sich um den quantitativen Spurennachweis von Blei handelte, war zunächst die Verwendung möglichst vollkommen bleifreien Zinns zur Herstellung der Legierungen[1]) Vorbedingung. Die im Handel erhältlichen Feinzinnsorten enthalten alle mehr oder weniger Blei. Für die Standardlegierungen im Konzentrationsbereich oberhalb 10 Atomproz. *Pb* haben wir Zinn verwandt, das aus Zinnchlorür „Merck" elektrolytisch gewonnen war. Die elektrolytische Abscheidung erfolgte aus einer Ammoniumoxalatlösung auf einer Kohleelektrode nach den Angaben von FISCHER[2]).

Für die Konzentrationen unterhalb 10 Atomproz. *Pb* stellten wir uns „Ultrazinn" her. An dieser Stelle möchten wir besonders Herrn Prof. H. ULICH, Aachen, danken, der uns auf den Leitgedanken einer geeigneten Darstellung bleifreien Zinns hinwies. Man verfügt nämlich in den organischen Molekülverbindungen von Zinntetrachlorid z. B. mit Äther, Benzaldehyd, Benzonitril oder Propionitril über ausgezeichnet kristallisierende und umkristallisierbare Zinnverbindungen. Über die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen berichten ULICH, HERTEL und NESPITAL[3]). Wir verwenden jetzt stets

---

[1]) Wir bedienen uns des Ausdruckes „Legierungen" nicht im strengen Sinn. Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN (Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl. Berlin: Julius Springer 1923, Bd. I, S. 581) bildet Blei Legierungen in strengem Sinn mit Zinn nur bis zu etwa 1% *Pb*. Nach DEGENS [Z. anorg. allg. Chem. **63** (1909) 212; Zinn—Blei-Legierungen] ist es jedoch in beliebigen Mengenverhältnissen mit Zinn vollkommen mischbar. [2]) FISCHER-SCHLEICHER, Elektroanalytische Schnellmethoden. 2. Aufl. Stuttgart 1926. S. 183. [3]) ULICH, H., HERTEL, E., NESPITAL, W., Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 21. Dipolmomente und Konstitution von Molekülverbindungen des Titan- und Zinntetrachlorids in Benzollösungen.

Zinn, welches durch Elektrolyse nach FISCHER[1]) aus der Molekülverbindung von Zinntetrachlorid mit Propionitril ($SnCl_4 \cdot 2\, C_2H_5CN$) dargestellt ist. Diese Verbindung hat nach unseren Beobachtungen ausserdem noch den Vorteil, dass sie sich unter Feuchtigkeitsabschluss destillieren lässt. Ein Vergleich dieses „Ultrazinn V“ mit Zinnproben „Ultrazinn I bis IV“, die wir durch Elektrolyse aus den anderen Molekülverbindungen erhielten, fiel eindeutig zugunsten des ersteren aus. Sein Bleigehalt liegt nach unseren Ergebnissen der Spektralanalyse noch wesentlich unter 0·00057 Atomproz. *Pb*. Spektrallinien anderer Verunreinigungen konnten wir in diesem Zinn nicht nachweisen. Der in Fig. 1 wiedergegebene vergrösserte Ausschnitt aus dem Spektrum ($t = 120$ Sekunden) dieser Zinnprobe zeigt den Grad der Bleifreiheit.

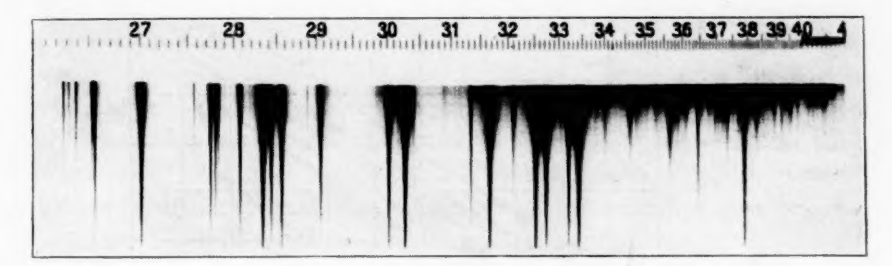


Fig. 1.

Für die Konzentrationskurven benötigten wir Legierungen genau bekannten Bleigehaltes. In Übereinstimmung mit SMITH[2]) haben wir das elektrolytisch gewonnene „Ultrazinn V“ vor dem Einwägen umgeschmolzen und so von den okkludierten Gasen befreit. Auf 0·01 mg genau eingewogene Mengen dieses Zinns wurden mit ebenso genau bekannten Bleimengen im sorgfältig gereinigten Wasserstoffstrom unter ausgeglühter aktiver Kohle („Kahlbaum“) zusammengeschmolzen. Die Legierungen unterhalb 0·03 Atomproz. *Pb* wurden dadurch erhalten, dass wir kleine Mengen einwandfrei definierter Legierungen mit unserem „Ultrazinn V“ verdünnten. Diese Legierungen wurden vor und nach dem Schmelzen gewogen. Einige Legierungen, deren Gewichtsänderung mehr als 2% der Bleimenge betrug, wurden aus-

[1]) FISCHER-SCHLEICHER, Elektroanalytische Schnellmethoden. 2. Aufl. Stuttgart 1926. S. 183. [2]) SMITH, D., J. Inst. Metals **46** (1931) 114. Spektrographische Untersuchungen von Bleilegierungen.

geschieden. Auf diese Weise stellten wir 40 Standardelektroden her. Die aus den Spektrogrammen dieser Legierungen erhaltenen „Norm"-Längen wurden zu Kurven vereinigt, deren Abszisse die Logarithmen der Atomprozente bilden (Fig. 2).

Wir haben bei unseren Kurven darauf verzichtet, die Zinnlinien einzuzeichnen. Dieselben würden im wesentlichen in umgekehrter Richtung ansteigende Kurven ergeben. Wegen dieser Konzentrationsabhängigkeit der Zinnlinien sind sie als Bezugslängen für Bleilinien in einem grossen Konzentrationsintervall ungeeignet. In einem engen Bereich sind sie jedoch hinreichend konstant und können dann als Bezugslinien dienen.

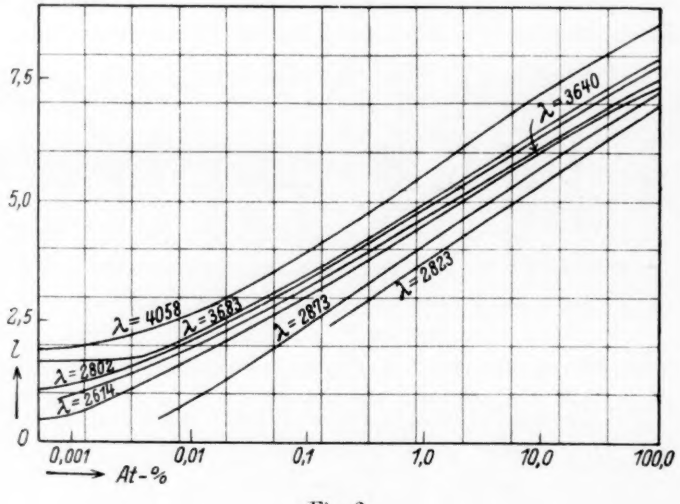


Fig. 2.

Nimmt man Proportionalität zwischen der Zahl der vorhandenen und der leuchtenden Atome an, so lässt sich weiterhin Proportionalität zwischen Konzentration und Linienintensität erwarten, wie es auch in der Literatur — vgl. Harvey[1]), Twyman und Hitchen[2]) — mehr oder weniger zum Ausdruck kommt. Wäre die Annahme zutreffend, so müssten wir aus unseren „Norm"-Längen für jede Bleilinie eine Gerade mit der Neigung von 45° erhalten (vgl. S. 146). Die

[1]) Harvey, A., Sci. Progress **106** (1932) 288. Die Entwicklung der Spektralanalyse. Vergleiche darin die Angaben über unveröffentlichte Versuche von Twyman, Barrat und Carrod. [2]) Twyman, F. und Hitchen, C. G., Proc. Roy. Soc. London (A) **133** (1931) 72. Spektralanalyse der Metalle in Lösungen.

starke Abweichung unserer Konzentrationskurven von dieser Forderung zeigt, dass von einer Proportionalität nicht die Rede sein kann. LUNDEGARDH[1]) hat ähnliches an seinen Flammen- und Tauchfunkenspektren beobachtet. Die Abweichung vom tg $\gamma_n = 1$ gibt den Kurven den Charakter einer Exponentialfunktion, deren Exponent von der Wellenlänge und Konzentration abhängig sein kann. Trotzdem ist es nicht leicht, diese Erscheinung etwa als Ausdruck der Absorptionsvorgänge zu deuten. Unsere Kurven zeigen nämlich bei den intensiven Linien *Pb* 4058, *Pb* 2802, *Pb* 2614 Å eine verhältnismässig grössere Steilheit („Relativempfindlichkeit"), obwohl nach der vorherrschenden Anschauung gerade bei den intensiven, also den dem Grundterm nächstliegenden Linien, eine entsprechend stärkere Absorption der emittierten Intensität zu erwarten ist. Ebenso vergeblich war der Versuch, einen regelmässigen Zusammenhang zwischen der Neigung einer Kurve und ihrer Serienzugehörigkeit zu erweisen, zunächst schon aus dem Grunde, dass wir nur einen Teil unserer Linien mit den bisher bekannten Termen des Bleispektrums definieren konnten. — Vgl. dazu Arbeiten von GRAMONT[2]), RITZ[3]), CROZE[4]) und International Critical Tables[5]). — Ferner bleibt in den Spektrogrammen ohne Kenntnis der absoluten Plattenempfindlichkeit die absolute Intensität der Spektrallinien unbekannt.

Dass der Intensitätsanstieg nicht im gleichen Verhältnis wie der Konzentrationsanstieg verläuft, scheint nach unserer Überzeugung das Kernproblem jeder Emissionsspektralanalyse darzustellen. Sobald es gelingt, für diese Beziehungen eine befriedigende theoretische Grundlage zu schaffen, dürfte der quantitative spektralanalytische Elementnachweis für alle Elemente durchführbar werden.

Vorläufig reichen unsere Kenntnisse zu einer Klärung dieser ausserordentlich komplizierten Intensitätsbeziehungen nicht aus. Doch

---

[1]) LUNDEGARDH, H., Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. Jena: Fischer. Teil I, 1929. Teil II, 1934. [2]) DE GRAMONT, A., C. R. Acad. Sci. Paris **151** (1910) 308. Über den Platz der letzten Linien in den Serien der Spektren. C. R. Acad. Sci. Paris **175** (1922) 1025. Letzte Linien und Spektralserien. C. R. Acad. Sci. Paris **176** (1923) 216. Beobachtungen über den Bau des Spektrums von Chrom. [3]) RITZ, W., C. R. Acad. Sci. Paris **144** (1907) 635. Über den Ursprung der Serienspektren. [4]) CROZE, F., C. R. Acad. Sci. Paris **175** (1922) 1143. Über den Platz der letzten Linien in den Serienspektren. C. R. Acad. Sci. Paris **177** (1923) 1285. Über die Beziehungen der letzten Linien und der Resonanzlinien in den mehrere Serien umfassenden Spektren. [5]) International Critical Tables, Bd. 5, S. 403. Mc.Graw-Hill Book Comp., Inc., New York 1929.

kann man in der spektrographischen Praxis Beobachtungen machen, deren theoretische Ausbeutung vielleicht richtunggebend für die Lösung dieses Fragenkomplexes werden mag. Es ist sehr auffällig, dass eine verhältnismässig geringfügige Veränderung der Anregungsbedingungen das Aussehen eines Spektrums wesentlich modifizieren kann. Dies scheint uns dadurch bedingt zu sein, dass durch die zugeführte Energie immer nur ein Teil der vorhandenen Atome zum Leuchten gebracht wird, so dass beim Leuchtvorgang die Energieverteilung als labil angenommen werden kann und unter dem Einfluss unbekannter Umstände bald mehr, bald weniger Atome erfasst. Tatsächlich beobachtet man einen Vorgang, auf den unseres Wissens bisher noch nicht hingewiesen wurde. Wir betonten bereits die sehr gute Intensitätskonstanz unserer Aufnahmen bei Verwendung ein und derselben Elektrode. Doch haben wir an Hand einer Aufnahmeserie und in Übereinstimmung mit allen unseren übrigen Beobachtungen festgestellt, dass ein und dieselbe Legierung (von verschiedenen Legierungen ganz abgesehen) unter völliger Konstanz der Anregungsbedingungen weitgehend verschiedene Spektren liefern kann. Wir haben bei der Herstellung einiger Elektroden aus demselben Ausgangsmaterial die Temperatur des Umschmelzens und die Zeit der Erstarrung variiert. Hierbei treten Verschiebungen der relativen Intensität der Linien im Spektrogramm auf, die uns seither veranlassen, auch diese Teile der Elektrodenherstellung weitgehend konstant zu halten. Als Folge einer Entmischung scheinen relative Verschiebungen der Linienlängen einer Legierungskomponente schwer verständlich. Dagegen ist es vielleicht erlaubt, diese Verschiebungen als Ausdruck eines etwaigen Wechsels der Elektrodenstruktur zu deuten. Letzten Endes berührt sich hiermit die Frage, ob die Zusammensetzung von Legierungen einen Einfluss auf das Spektrogramm einer Legierungskomponente ausübt. Diese Fragestellung, von NEGRESCO[1]) bejaht, von anderen z. B. von GERLACH[2]) abgelehnt, haben wir nicht weiter verfolgt. Praktisch spielen Intensitätsverschiebungen dieser Art für die quantitative Spektralanalyse bei Auswertung möglichst vieler Linien nach allen unseren Erfahrungen keine grosse Rolle. Ebensowenig stören bei unserer Elektrodenform die durch Oxyd-

[1]) NEGRESCO, TR., C. R. Acad. Sci. Paris **184** (1927) 453. Über die quantitative Empfindlichkeit der Spektrallinien. [2]) GERLACH, W., Die chemische Spektralanalyse. Leipzig: L. Voss. Teil I, 1930. Teil II, 1933.

bildung oder beim Festbrennen des Funkens etwa auftretenden Abweichungen.

An unseren Kurven ist noch der Anfangsteil bis etwa 0·01 Atomproz. *Pb* zu erörtern, wo ein Teil der Kurven allmählich abflacht. Dies dürfte zum Teil durch den unverdrängbaren Bleigehalt unseres Zinns bedingt sein. Doch ist es andererseits möglich, dass eine grössere Verunreinigung durch Blei im Spektrogramm vorgetäuscht wird als der Wirklichkeit entspricht. Das bei längeren Belichtungszeiten unvermeidbare Kontinuum wird nämlich als zusätzliche Intensität die Linienlänge erhöhen. Unsere Ausmessung von Spektrogrammen, die mit dem Sektor photometriert sind, lässt aber die Berücksichtigung eines Kontinuums und infolgedessen die Lundegardhsche Korrektur des Untergrundes nicht zu. Für die Durchführung einer quantitativen Analyse sind daher diese Linien in diesem Konzentrationsbereich unbrauchbar. Aus unseren Kurven können wir deshalb auch nicht mit Sicherheit entnehmen, welche Bleilinie im Sinne Gramonts als „letzte Linie" gelten darf. Doch bleiben noch eine Anzahl gut ansteigender Linien übrig, die auch unter 0·01 Atomproz. *Pb* genügend konzentrationsempfindlich zu sein scheinen. Mit diesen Linien kann man eine Analyse von ungefähr 0·001 Atomproz. *Pb* an durchführen. Nur weniges tiefer liegt unter 0·0005 Atomproz. *Pb* für den Zeissschen Spektrographen die Grenze der Bleinachweisbarkeit für *Sn—Pb*-Legierungen überhaupt. Dies bedeutet, dass unsere Versuchsanordnung unter optimalen Bedingungen noch etwa 10^{-8} g *Pb* nachweisen kann.

Bei der Analyse wird die Konzentration in der Weise ermittelt, dass mit den in unserem Umrechnungsverfahren erhaltenen Linienlängen Differenzen (vgl. z. B. Twyman und Simeon)[1]) gebildet werden: 1. untereinander und 2. gegen die Zinnlinienlängen. Dann werden die Stellen aufgesucht, an denen die Differenzen am besten den Zahlen einer unserer Standardlegierungen entsprechen. Für Interpolationen ist es notwendig, dass man die Neigung der Konzentrationskurven berücksichtigt. Die Verwendung von Längendifferenzen schliesst natürlich auch Gerlachs homologe Linienpaare als Sonderfall ($l_1 - l_2 = 0$) ein, so dass sich unsere Werte mit den nach Gerlachs

[1]) Twyman, F. und Simeon, F., Trans. opt. Soc. Lond. **31** (1929/30) 169. Der logarithmische Stufensektor und seine Anwendung in der quantitativen Spektralanalyse.

Methode erhaltenen vergleichen lassen. Gute Übereinstimmung erhielten wir mit den homologen Paaren wie sie GERLACH im II. Teil, S. 77, nach Arbeiten von E. HOFER angibt. Infolgedessen können wir die von ihm in Teil I, S. 68 bzw. 94, angegebenen homologen Paare nicht völlig bestätigen.

Für die Analyse verwenden wir folgende Linien:

Pb:	4058·0	3683·6	3639·7	2873·5	2833·2	2823·3 Å
	2802·1	2663·2	2614·3	2577·4	2474·5	2203·7 Å

In den niederen Konzentrationen werden die Linien *Pb* 2833·2 und 2823·3 Å bei längerer Belichtungszeit infolge des auftretenden Kontinuums für die Auswertung unbrauchbar. *Pb* 2823 kann leicht mit einer dicht benachbarten Linie (Verunreinigung?) verwechselt werden. Wir verwenden daher diese Linien erst bei der Analyse höherer Konzentrationen.

Sn:	3655·9	3599·0	3142·0	2913·7	2896·2	2765 Å
	2637·1	2631·9	2594·5	2449·9	2286·8	2194·6 Å

Wir haben hierbei auch sehr schwache Zinnlinien angeführt, die erst bei längeren Belichtungszeiten in das Gebiet messbarer Schwärzung treten. Für die bei unseren niedrigen Konzentrationen sehr schwachen Bleilinien sind aber diese Linien unentbehrlich. Eine Tabelle unserer wichtigsten Normallängen $l_n + 2·0$ mm (vgl. S. 145f.) in Atom- und Gewichtsprozent Blei geben wir anschliessend.

Kurvenverlauf ausgewählter Bleilinien. Länge $l = (l_n + 2)$ mm.
Konzentrationsbereich: 0·00099 bis 16·5 Gewichtsprozent *Pb*.

Atomprozent Blei	Gewichtsprozent Blei	λ_{Pb} in Ångström-Einheiten											
		4058·0	3683·6	3639·7	2873·5	2833·2	2823·3	2802·1	2663·2	2614·3	2577·4	2474·5	2203·7
0·000567	0·00099	1·91	1·68	—	—	—	—	1·10	—	0·46	—	—	—
0·00114	0·00199	1·98	1·68	0·98	—	1·42	—	1·22	—	0·58	—	—	—
0·00225	0·00394	2·09	1·69	1·25	—	1·80	—	1·42	—	0·86	—	—	—
0·00437	0·00762	2·28	1·77	1·53	—	1·85	—	1·65	—	1·23	—	—	0·12
0·0115	0·0200	2·67	2·18	1·95	0·88	2·41	—	2·10	—	1·44	—	—	0·88
0·0288	0·0503	3·13	2·72	2·45	—	3·37	—	2·65	—	2·25	—	2·31	—
0·0535	0·0934	3·50	3·09	2·78	—	3·41	—	2·95	—	2·62	—	2·40	—
0·288	0·502	4·63	4·10	3·83	3·22	4·12	2·82	3·84	2·77	3·63	2·38	2·90	3·52
0·505	0·878	5·04	4·48	4·18	3·61	4·34	3·20	4·23	3·09	4·02	2·71	3·12	4·00
0·941	1·523	5·44	4·82	4·51	4·02	4·79	3·55	4·60	3·40	4·40	3·08	3·39	4·45
1·800	3·100	6·00	5·33	5·00	4·54	5·17	4·00	5·15	3·85	4·92	3·56	3·77	5·06
3·082	5·259	6·40	5·70	5·37	4·92	5·50	4·42	5·56	4·20	5·31	3·93	4·10	5·55
5·268	8·848	—	6·08	5·72	5·30	—	4·80	5·95	4·55	5·68	4·24	4·40	6·00
10·172	16·505	—	—	—	5·76	—	5·29	—	5·00	—	4·77	4·79	—

Vergleichslängen ausgewählter Zinnlinien.
Länge $l = (l_n + 2)$ mm.
Konzentrationsbereich bis 2 Gewichtsprozent *Pb*.

λ_{Sn}	3655·9	3142·0	2913·7	2765	2631·9	2594·5	2449·9	2286·8	2194·6
l	4·42	4·91	2·84	3·70	2·93	5·06	3·93	3·45	3·91

In Übereinstimmung mit der Literatur schätzen wir den wahrscheinlichen Fehler unserer Analysen bei Konzentrationen über 0·01 Atomproz. *Pb* auf etwa 10 % des jeweiligen Bleigehaltes. Unterhalb 0·01 Atomproz. *Pb* kann der Fehler in Abhängigkeit von der Anzahl der auswertbaren Linien und ihrer Relativempfindlichkeit grösser werden. Bei Legierungen, deren Konzentrationskurven steil verlaufen, dürfte sich der Fehler im entsprechenden Verhältnis verringern.

Über die Anwendung der Methodik in Verbindung mit dem quantitativen Spurennachweis von Blei in menschlichen und tierischen Geweben und Flüssigkeiten und über unsere Analysenergebnisse werden wir in einer zweiten Mitteilung berichten.

Die Untersuchungen entstanden aus Vorarbeiten für hygienische Forschungszwecke. Wir sind der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Reichsinnenministerium, die dem Hygienischen Institut die Möglichkeit für ihre Durchführung gaben, zu Dank verpflichtet. Für wertvolle Ratschläge danken wir Herrn Prof. H. Ulich, Aachen, und Herrn Prof. F. Weidert, Berlin. Das notwendige Plattenmaterial wurde uns in dankenswerter Weise von der Agfa kostenlos zur Verfügung gestellt.

Rostock 1935.

Bücherschau.

Stuart, H. A., Molekülstruktur. Julius Springer 1934 (Sammlung Struktur der Materie in Einzeldarstellungen Bd. XIV). 389 S. Geb. 33,80 RM.

Die physikalischen Untersuchungsmethoden, die in den letzten Jahren so viel zu unserer Kenntnis vom inneren Bau der Moleküle beigetragen haben, werden hier zusammenfassend dargestellt. Die nicht einfache Aufgabe, die Ergebnisse so verschiedenartiger Methoden von einheitlichem Gesichtspunkt darzustellen, ist vom Verfasser in vollkommener Weise gelöst worden.

Das Buch beginnt mit einer knappen, verständlich geschriebenen Einführung in die Theorie der innermolekularen Kräfte, wobei auch die wellenmechanische Valenztheorie ihre gebührende Berücksichtigung findet. Dies bildet die Einleitung für den Hauptteil, in dem die Theorie der den einzelnen Untersuchungsmethoden zugrundeliegende Effekte zusammen mit den gewonnenen Ergebnissen dargestellt wird. Der Stoff ist nach diesen einzelnen Effekten eingeteilt; nach den älteren Methoden zur ungefähren Abschätzung der Molekülgrösse werden nacheinander behandelt: Röntgen- und Elektroneninterferenzen, Bestimmung des elektrischen Moments, der Polarisierbarkeit (Rayleigh-Streuung und Kerr-Effekt) und der Eigenschwingungen der Moleküle (Ultrarotspektrum, Raman-Effekt, spezifische Wärme). Die für die Theorie dieser Erscheinungen notwendigen Rechnungen sind wo irgend möglich auf klassischer Grundlage durchgeführt, dies erweist sich gegenüber einer strengen quantenmechanischen Behandlung als äusserst vorteilhaft für die Einfachheit der Darstellung.

Neben der Theorie der Methoden tritt der eigentliche Zweck des Buches, die Darstellung der gewonnenen Ergebnisse, niemals in den Hintergrund. Die Kapitel enthalten Abschnitte, in denen die Anwendung der einzelnen Methoden auf spezielle Moleküle gegeben wird. Da für einfachere Moleküle meist Resultate verschiedener Methoden vorliegen, ist eine kritische Sichtung möglich. Sehr zu loben ist die Vollständigkeit der hier gemachten Angaben; in Verbindung mit den äusserst zahlreichen Literaturnachweisen machen sie das Buch als Grundlage wissenschaftlicher Arbeit sehr geeignet. Ausserdem findet sich noch verstreut im übrigen Inhalt die Behandlung vieler interessanter Einzelfragen, von denen nur die folgenden genannt sein mögen: Charakteristische Bindungsradien, Additivität der Bindungsenergien, Starrheit der Valenzwinkel, freie Drehbarkeit, Assoziation in Flüssigkeiten, optische Aktivität.

Gleichgültig, ob man sich über allgemeine Eigenschaften der Moleküle unterrichten will, ob man den inneren Aufbau spezieller Moleküle kennenlernen will oder ob man sich für die Theorie und Anwendungsmöglichkeiten der einzelnen Methoden interessiert, immer wird man etwas Brauchbares finden. Das Buch gehört in die Hand des Physikers, der sich für die Reichweite physikalischer Methoden interessiert, ebenso wie in die jedes Chemikers, der in seinen Strukturformeln mehr als eine bloss formale Symbolik sehen möchte. Ein etwas niederer Preis des Buches hätte sehr zur Verwirklichung dessen beigetragen. *Förster.*